

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR DE AGRONOMIA

Fraccionamento de Lactossoro de Ovelha por Tecnologias de Membranas e Estudo das Possíveis Utilizações dos Concentrados Obtidos

Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo

Orientador: Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho

Co-orientador: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Júri:

Presidente: Reitor da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo, Professor Catedrático da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa;
Doutor Raul Filipe Xisto Bruno de Sousa, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;
Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;
Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho, Professora Associada do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa;
Doutor Nuno Bartolomeu Mendes Godinho de Alvarenga, Professor Adjunto da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja;
Doutor António Pedro Louro Martins, Investigador Auxiliar do Instituto Nacional de Recursos Biológicos, I. P., na qualidade de especialista.

Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial

**LISBOA
2010**

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR DE AGRONOMIA

Fraccionamento de Lactossoro de Ovelha por Tecnologias de Membranas e Estudo das Possíveis Utilizações dos Concentrados Obtidos

Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo

Orientador: Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho

Co-orientador: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Júri:

Presidente: Reitor da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo, Professor Catedrático da Faculdade de
Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa;
Doutor Raul Filipe Xisto Bruno de Sousa, Professor Catedrático do Instituto
Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;
Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora
Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;
Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho, Professora Associada do Instituto
Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa;
Doutor Nuno Bartolomeu Mendes Godinho de Alvarenga, Professor Adjunto da
Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja;
Doutor António Pedro Louro Martins, Investigador Auxiliar do Instituto Nacional de
Recursos Biológicos, I. P., na qualidade de especialista.

Tese apresentada neste Instituto para obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Agro-Industrial

**LISBOA
2010**

Às minhas queridas filhas, Diana e Catarina.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Maria Norberta de Pinho gostaria de apresentar os meus agradecimentos pela orientação científica desta tese, pela sua sempre manifesta disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas, pela revisão deste trabalho e pela amizade demonstrada ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Doutora Elizabeth D'Almeida Duarte, na qualidade de co-orientadora deste trabalho e amiga de muitos anos, a qual me incentivou na selecção do tema transmitindo-me conhecimentos científicos essenciais, aconselhando-me e fazendo importantes sugestões.

Ao Professor Doutor João Branco, do Instituto Superior Técnico, a minha gratidão por se ter disponibilizado a analisar os resultados experimentais e sugerido os tratamentos estatísticos.

Ao Professor Doutor João Canada, como Presidente do Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas da Escola Superior Agrária de Beja (ESAB), pela amizade demonstrada ao longo deste trabalho e por me ter sempre disponibilizado todos os meios físicos necessários para a sua execução.

Ao Professor Doutor Presidente do Departamento de Química Agrícola e Ambiental (DQAA), do Instituto Superior de Agronomia (ISA), por ter autorizado a realização deste trabalho no DQAA.

À Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja (ESAB), pela possibilidade que me concedeu de aí realizar o trabalho experimental conducente à elaboração desta dissertação.

Ao Engº António Martins, na qualidade de bolseiro do projecto AGRO 327/2002, pela elevada qualidade do seu trabalho analítico e dedicação durante parte deste trabalho, para além da amizade demonstrada.

Ao Engº Miguel Martins, na qualidade de membro da equipa do projecto AGRO 327/2002, pela sempre sua manifesta disponibilidade em todas as tarefas do projecto, desde trabalhos analíticos a trabalhos de carácter informático.

Ao Professor Doutor Nuno Bartolomeu Alvarenga e à Eng^a Maria João Carvalho por se terem disponibilizado a auxiliar-me na determinação da textura das amostras

Ao Técnico Miguel Horta pelo seu precioso auxílio durante a realização do trabalho experimental, permitindo-me ultrapassar vários obstáculos que iam surgindo.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo apoio financeiro a este estudo através do Programa PROTEC I.

A todo o pessoal, docente e não docente da ex- Área Departamental de Ciência e Tecnologia dos Alimentos pela sua amizade e apoio ao longo de todo o trabalho.

À minha mãe que sempre me ajudou ao longo da vida e mais intensamente nesta fase.

Ao Carlos, meu marido, por todo o seu amor, companheirismo e compreensão e pelo apoio informático.

Às minhas queridas filhas, Diana e Catarina, às quais dedico esta tese, as quais apesar do tempo que lhes roubei sempre me apoiaram dando-me forças para prosseguir.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a eficiência do processo de fraccionamento de lactossoro de ovelha por ultrafiltração e nanofiltração, medida em termos de fluxos de permeado e rejeições aparentes. Foram também investigadas possibilidades de utilização dos concentrados obtidos. Os ensaios de ultrafiltração foram realizados em modo de recirculação total e diferentes condições operatórias de pressão transmembrana e velocidade de circulação da alimentação com as membranas, ETNA10PP, GR81PP e GR61PP. As membranas ETNA10PP revelaram-se como as mais adequadas para a separação da fracção proteica do lactossoro, porque permitiram fluxos de permeado mais elevados (maior produtividade), com coeficientes de rejeição aparente à proteína superiores a 90% e baixas rejeições aparentes à lactose, o que proporcionou uma melhor separação entre as duas principais fracções (proteica e fracção rica em lactose). As membranas ETNA10PP foram então utilizadas nos ensaios de ultrafiltração, em modo de concentração, até um factor de concentração em volume (FCV) de 4.0. Recolheram-se amostras de concentrados aos FCV's de 1.8, 2.0, 3.0 e 4.0, as quais foram utilizadas para fabricar requeijão, de acordo com o processo tradicional de produção. Comparativamente aos requeijões tradicionais, os requeijões fabricados a partir dos concentrados proteicos possuem resíduos secos, teores de cinzas e matéria gorda significativamente inferiores aos dos primeiros, enquanto que as concentrações de proteína, lactose e a dureza são significativamente superiores. A nanofiltração dos permeados da ultrafiltração realizada com as membranas NFT50 permitiu a recuperação praticamente total da lactose e de matéria orgânica, medida através da determinação da carência química de oxigénio. A diafiltração dos concentrados de lactose pode ser utilizada com fins de purificação, de acordo com a aplicação final pretendida.

Palavras-chave: Lactossoro de ovelha, ultrafiltração, nanofiltração, concentrados proteicos, requeijão com baixo teor de matéria gorda, concentrados de lactose.

FRACTIONATION OF OVINE WHEY BY MEMBRANE TECHNOLOGY AND STUDY OF POSSIBLE APPLICATIONS OF THE CONCENTRATES PRODUCED

ABSTRACT

In this thesis we studied the efficiency of fractionation of ovine whey by ultrafiltration followed by nanofiltration, in terms of permeation fluxes and apparent rejections. The application possibilities of the concentrates produced were also investigated. Ultrafiltration tests were performed in total recirculation mode under different operating conditions of transmembrane pressure and feed recirculation velocity with membranes ETNA10PP, GR81PP and GR61PP. The membranes ETNA10PP turned out to be the most appropriate for the separation of the whey protein fraction because they allowed higher permeate flux (higher productivity) with apparent rejections coefficients of the protein above 90% and low apparent rejections of lactose, providing a better separation between the two fractions (protein and fraction rich in lactose). So, the membranes ETNA10PP were used in the trials of ultrafiltration, in concentration mode, till a volume concentration factor (VCF) of 4.0. Samples of concentrates were taken for the VCF's of 1.8, 2.0, 3.0 and 4.0, which were used to manufacture cheese whey, following the traditional process of production. Compared to traditional whey cheese, the curd made from protein concentrates have dried residues, ash and fat contents significantly lower than those determined in traditional whey cheese, whereas concentrations of protein and lactose and the hardness are significantly higher. The nanofiltration of ultrafiltration permeates, performed with membranes NFT50, allowed almost total recovery of lactose and organic matter, measured by chemical oxygen demand. The diafiltration of the lactose concentrates can be used for purposes of purification, according to the intended end application.

Keywords: ovine whey, ultrafiltration, nanofiltration, protein concentrates, whey cheese with low-fat content, lactose concentrates.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O soro lácteo (lactossoro): importância da sua valorização	3
1.2. Processos de separação com membranas	6
1.2.1. Considerações gerais	7
1.2.2. Tipos de membranas	11
1.2.3. Módulos de membranas	16
1.3. Processos de separação com membranas controlados pela pressão	19
1.4. Enquadramento e objectivos	21
1.5. Estrutura da tese	22
 CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 25
2.1. Composição do soro lácteo	27
2.1.1. Proteínas do soro	30
β -Lactoglobulina	32
α -Lactalbumina	36
Albumina sérica bovina	38
Imunoglobulinas	39
2.1.2. Lactose	41
2.1.3. Minerais	43
2.1.4. Outros componentes	44
Ácidos orgânicos	44
Lípidos	44
Gases dissolvidos	44
Contaminantes	45
2.2. Aplicações do soro lácteo	45
2.2.1. Soro líquido	47
2.2.2. Soro em pó	47
2.2.3. Concentrados e isolados proteicos de lactossoro e suas propriedades	48
Solubilidade	50
Emulsificação	51
Capacidade de adsorção de água	51
Gelificação	51
Formação de espumas	52
2.2.4. Concentrados de lactose	52

2.3.	Ultrafiltração e nanofiltração do soro lácteo	55
2.3.1.	Principais colmatantes das membranas durante a UF/NF de fluidos da indústria de laticínios	58
2.3.2.	Métodos preventivos da colmatção e polarização por concentração	61
	Pré-tratamentos do lactossoro	61
	Optimização da hidrodinâmica nos canais de circulação da alimentação	63
	Modificação da superfície das membranas/selecção adequada do material membranar	63
	Controlo de parâmetros operatórios	64
	Tipo de sistema (módulo)	66
2.4.	Mecanismos de transporte de massa	69
2.4.1.	Transporte através da membrana	71
2.4.1.1.	Modelo da solução-difusão	72
2.4.1.2.	Modelos derivados da Termodinâmica dos processos irreversíveis	73
2.4.1.3.	Modelo estereoquímico de permeação	74
2.4.1.4.	Modelos baseados na equação de Nernst-Planck expandida	85
2.4.2.	Fenómenos de transporte na fase adjacente à membrana	88
2.4.2.1.	Modelo do filme	89
2.4.2.1.1.	Determinação de coeficientes de transferência de massa por correlações empíricas	93
2.4.2.1.2.	Determinação experimental dos coeficientes de transferência de massa	98
	Método da variação de velocidade (MVV)	98
	Método da variação de pressão (MVP)	99
	Método da pressão osmótica (MPO)	100
2.4.2.2.	Modelo do gel	100
2.4.2.3.	Modelo da pressão osmótica	101
2.4.2.4.	Outros modelos de previsão da polarização por concentração	104
2.4.2.5.	Colmatção	112
2.4.2.5.1.	Modelo das resistências em série	113
2.4.2.5.2.	Outros modelos	120
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL		123
3. 1.	Introdução	125
3.2.	Caracterização físico-química do lactossoro	127
3.2.1.	Amostragem e conservação das amostras	127
3.2.2.	Pré-tratamento	128
3.2.3.	Métodos analíticos	129
3.3.	Permeação de soluções de referência	131
3.3.1.	Soluções de referência	131
3.3.2.	Métodos de análise	132

3.3.3. Instalação de permeação	133
3.3.4. Membranas de ultrafiltração e de nanofiltração	135
3.3.5. Procedimento e condições operatórias	137
3.3.6. Lavagem e desinfecção das membranas	140
3.4. Caracterização de membranas	141
3.4.1. Determinação da permeabilidade hidráulica à água pura	141
3.4.2. Determinação do limite de exclusão molecular (MWCO ou “molecular weight cut-off”)	142
3.4.3. Determinação do raio médio de poro	143
3.5. Ultrafiltração do lactossoro	143
3.5.1. Ensaio em modo de recirculação total	144
3.5.1.1. Variação da pressão transmembranar e da velocidade de circulação	145
3.5.1.2. Variação da temperatura e da pressão transmembranar	145
3.5.1.3. Determinação da resistência devida à colmatação e das taxas de recuperação dos fluxos de água pura	146
3.5.2. Ensaio em modo de concentração	147
3.5.2.1. Determinação do volume morto da instalação	148
3.5.2.2. Variação dos fluxos de permeado e das rejeições aparentes com o factor de concentração em volume	149
3.5.2.3. Influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado e coeficientes de rejeição aparente	150
3.6. Nanofiltração dos permeados da ultrafiltração do lactossoro	151
3.6.1. Ensaio de recirculação total: influência da pressão e velocidade de circulação nos fluxos de permeado e rejeições aparentes	152
3.6.2. Ensaio em modo de concentração: influência do factor de concentração nos fluxos de permeado e rejeições aparentes	153
3.7. Produção de requeijão a partir dos concentrados proteicos obtidos por ultrafiltração	155
3.7.1. Processo de produção do requeijão	155
3.7.2. Composição físico-química e propriedades texturais dos requeijões	157
3.7.2.1. Métodos analíticos utilizados na caracterização físico-química dos requeijões	158
3.7.2.2. Métodos analíticos utilizados na avaliação das propriedades texturais	158
3.7.3. Influência do factor de concentração no rendimento e na taxa de recuperação dos vários componentes	159
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	161
4.1. Caracterização físico-química do lactossoro e do lactossoro desnatado	163
4.2. Permeação de água pura e de soluções de solutos de referência	164

4.2.1. Permeação de água pura	165
4.2.2. Permeação de soluções de solutos de referência	167
4.3. Ultrafiltração do lactossoro	170
4.3.1. Ensaio em modo de recirculação total	170
4.3.1.1. Fluxos de permeado do lactossoro a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação	170
4.3.1.2. Variação dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais com a pressão e a velocidade de circulação	175
4.3.1.3. Variação dos fluxos de permeado e dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta e lactose com a pressão e temperatura, nas membranas ETNA10PP	182
4.3.2. Ensaio em modo de concentração com as membranas ETNA10PP	186
4.3.2.1. Determinação do volume morto da instalação LabUnit M20	186
4.3.2.2. Influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado	187
4.3.2.3. Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado	192
4.3.2.4. Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos	199
4.4. Produção de requeijão a partir de concentrados proteicos	208
4.4.1. Rendimento da produção de requeijão	208
4.4.2. Caracterização físico-química e reológica dos requeijões	210
4.5. Nanofiltração dos permeados da ultrafiltração do lactossoro	221
4.5.1. Ensaio em modo de recirculação total: variação dos fluxos de permeado com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação	222
Membranas NFT50- 2ª geração	222
4.5.2. Ensaio em modo de recirculação total: . variação dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta. à lactose e aos sólidos totais com a pressão e a velocidade de circulação	223
4.5.3. Ensaio em modo de concentração com as membranas NFT50-2ª geração	226
4.5.3.1. Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado	226
4.5.3.2. Caracterização físico-química da alimentação, concentrados e permeados da nanofiltração	229
CAPÍTULO V. MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA EM UF E NF	241
5.1. Modelo de transporte de massa para a ultrafiltração do lactossoro	243
5.2. Modelo de transporte de massa para a nanofiltração dos permeados	250
CAPÍTULO 6. TRATAMENTO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	253
6.1. Composição físico-química do lactossoro	255
6.1.1. Influência do pré-tratamento na composição do lactossoro	255
6.1.2. Eficiência do pré-tratamento	258

6.2. Caracterização de membranas	259
6.2.1. Permeabilidades hidráulicas, permeabilidades intrínsecas e resistências das membranas	259
Membranas de ultrafiltração	259
Membranas de nanofiltração	262
6.2.2. Limite de exclusão molecular (“cut-off”)	265
6.2.3. Aplicação de modelos para determinação do raio médio de poro	268
6.2.4. Breves conclusões da caracterização das membranas	269
6.3. Ultrafiltração do lactossoro	269
6.3.1. Ensaio em modo de recirculação total	270
6.3.1.1. Influência da pressão transmembranar e da velocidade de circulação nos fluxos de permeado e rejeições aparentes	270
Membranas ETNA10PP	271
Membrana GR81PP	275
Membrana GR61PP	278
6.3.1.2. Variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta, lactose e sólidos totais com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação	281
Membrana ETNA10PP	282
Membrana GR81PP	284
Membrana GR61PP	286
6.3.1.3. Comparação entre os fluxos de permeado e retenções aparentes à proteína bruta e lactose das três membranas estudadas	289
6.3.1.4. Influência da temperatura nos fluxos de permeado e coeficientes de retenção aparente à proteína bruta e à lactose	293
6.4. Aplicação de modelos para o transporte de massa na ultrafiltração do lactossoro	297
6.4.1. Determinação da polarização por concentração e da colmatação	298
Membrana ETNA10PP	299
Membranas GR81PP	303
Membranas GR61PP	307
6.4.2. Aplicação do modelo integrado de permeação para detecção de interações soluto-membrana	312
6.5. Ensaio de ultrafiltração em modo de concentração	320
6.5.1. Influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado	320
6.5.2. Influência do FCV nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparente	323
6.5.3. Caracterização físico-química média dos concentrados proteicos e permeados	326
6.6. Produção de requeijões a partir dos concentrados proteicos	331
6.6.1. Estudo da eficiência do processo de produção de requeijão	331

6.6.2. Influência do FCV na composição físico-química e características reológicas dos requeijões	342
6.6.3. Comparação entre a composição físico-química e características reológicas dos requeijões produzidos com os tradicionais	345
6.7. Nanofiltração dos permeados do lactossoro	354
6.7.1. Ensaios em modo de recirculação total : influência da pressão e da velocidade de circulação nos fluxos de permeado (membranas NFT50-1ªger. e NFT50-2ªger.)	354
6.7.2. Ensaios em modo de recirculação total : influência da pressão e da velocidade de circulação nos coeficientes de rejeição aparente a alguns componentes (membranas NFT50-1ªger. e NFT50-2ªger.)	358
6.7.3. Ensaios de concentração em NF	362
6.7.3.1. Influência do FCV nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparente a alguns componentes	362
6.7.3.2. Influência da diafiltração na pureza dos concentrados obtidos	367
6.7.3.3. Aplicação de modelos de transferência de massa para determinação da polarização por concentração e colmatção.	367
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	375
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	385
ANEXOS	401
ANEXO 1 Determinação da concentração de sais por condutimetria	403
ANEXO 2 Relação entre o caudal de circulação e a velocidade de circulação para a instalação Lab-Unit M20	405
ANEXO 3 Propriedades físicas das soluções	409
A.3.1. Densidade e viscosidade das soluções	409
A.3.2. Difusividades dos solutos	410
ANEXO 4 Determinação dos raios médios de poro	414
ANEXO 5 Determinação de interacções proteína-membrana	417

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. O soro lácteo (lactossoro): importância da sua valorização

O soro lácteo é o co-produto da indústria de transformação do leite em queijo ou da produção de caseínas, sendo habitualmente designado por soro de queijo. Numa primeira aproximação, pode considerar-se o soro lácteo como leite sem caseínas nem matéria gorda (Daufin *et al.*, 1998).

Este produto contém cerca de 65 g de extracto seco (sólidos totais) por litro, sendo o restante água. Os principais componentes do seu extracto seco são a lactose (70-80%), proteínas (9%, que corresponde a 20% das proteínas do leite) e minerais (8-20%) (Daufin *et al.*, 1998), podendo existir ainda, em menores proporções, outros componentes, tais como péptidos hidrolisados da caseína κ , resultantes do fabrico do queijo, lípidos, bactérias, etc. (Daufin *et al.*, 1998; Walstra, 2001).

O reconhecimento do valor nutricional do soro lácteo, principalmente devido às excelentes propriedades nutricionais, biológicas e funcionais das suas proteínas (Hambreus, 1984; Kinsella e Whitehead, 1989; Morr e Ha, 1993; Maubois e Léonil, 1989), assim como a necessidade de resolver o problema do impacto ambiental, causado pela produção de volumes elevados deste produto, o qual possui uma carga orgânica alta (com valores da carência bioquímica de oxigénio, determinados a 20 °C e ao fim de 5 dias, que variam entre 30 a 50 g L⁻¹, segundo Daufin *et al.*, 1998), fez com que, a partir dos anos sessenta, com o desenvolvimento das tecnologias de membranas, se abrissem novos horizontes para valorização deste produto. De facto, a partir desta altura, surgiu uma grande variedade de novos produtos, extensivamente usados por várias indústrias, nomeadamente a indústria alimentar (Daufin *et al.*, 1998; Horton, 1995; Zydney, 1998; Cheryan, 1998). Para além disso, investigações recentes têm permitido concluir que as proteínas do lactossoro podem também ser usadas com fins terapêuticos, como por exemplo como antioxidantes e anti-hipertensivos (Boumba *et al.*, 2001; Pihlanto-Leppälä, 2001; Sinha *et al.*, 2007).

A ultrafiltração (UF) tem sido o processo mais utilizado para separar a fracção proteica da fracção rica em lactose, sendo a primeira retida pelas membranas de UF, enquanto que a segunda permeia através das membranas, constituindo o permeado (Yee *et al.*, 2007).

Os permeados da ultrafiltração, ricos em lactose, contêm ainda cerca de 90% dos sólidos totais do lactossoro. Eles constituem uma excelente fonte de lactose, para além

de conterem também minerais, compostos nitrogenados de origem proteica, como péptidos hidrolisados da k-caseína, compostos de azoto de origem não proteica, como por exemplo ureia, aminoácidos livres, creatina e creatinina, existentes no lactossoro inicial (Neville, 2006, Butylina *et al* , 2006).

A recuperação dos componentes presentes nos permeados da UF tem sido efectuada por vários processos, nomeadamente por osmose inversa, a qual tem vindo a ser substituída pela nanofiltração. Esta operação tem vindo a ser utilizada na indústria de lacticínios, principalmente para concentrar e desmineralizar soro ácido e doce, existindo cerca de 150000-200000 m² de área de membrana em todo o mundo, segundo Jeantet *et al.* (2000).

A nanofiltração (NF) dos permeados da UF do soro pode ser utilizada com sucesso na recuperação da lactose (Guu *et Zall*., 2006), a qual é retida pelas membranas de NF, obtendo-se um permeado com uma carga orgânica reduzida (Atra *et al.*, 2005). No que diz respeito à fracção mineral do lactossoro, as membranas de nanofiltração apresentam uma retenção elevada (> 90%) em relação aos iões bivalentes, como o cálcio e o magnésio, mas uma retenção menor, igual ou superior a 50% para os iões monovalentes, como sódio, potássio e cloreto (Kelly *et al.*, 1992; Van der Horst, 1995; Mulder, 1996). Outros investigadores (Rautenbach e Gröschl, 1990; Abd El Salam e El-Etriby, 1992, Gregory, 1987) observaram uma desmineralização global de soro concentrado quatro vezes, entre cerca de 25-90% (com diafiltração), o qual corresponde a uma desmineralização entre 40 – 90% de iões monovalentes, uma redução de iões bivalentes entre 5 a 20% e uma desacidificação entre 20 a 60%, no caso do soro ácido (Kelly *et al.*, 1992).

Os concentrados de lactose, rejeitados pelas membranas de nanofiltração, poderão ainda ter que ser diafiltrados, para diminuição do teor de sais monovalentes, no caso da sua utilização posterior o justificar. Estes concentrados podem ter várias aplicações, por exemplo nas indústrias alimentar e farmacêutica (Fernandez *et al.*, 2002; Morr e Barrantes, 1998).

Desta forma, a sequência de operações UF/NF permite a separação e subsequente valorização dos várias fracções do lactossoro, a fracção predominantemente proteica, a fracção constituída principalmente por lactose e sais bivalentes e o permeado final, relativamente livre de matéria orgânica e que contém sobretudo sais monovalentes, excluindo o componente água.

Apesar de existir na literatura uma extensa informação acerca da utilização de tecnologias de membranas para valorização do lactossoro bovino, designadamente sobre a produção de concentrados proteicos e concentrados de lactose (Maubois, 1992; Daufin *et al.*, 1993; Daufin *et al.*, 1994; Rao *et al.*, 1995; Aimar *et al.*, 1998; Zydney, 1998; Morr e Barrantes (1998); Fernandez *et al.*, 2002; Atra *et al.*, 2005; Neville, 2006; Butylina *et al.*, 2006; Yee e Bao, 2007, etc.), o mesmo não acontece no que diz respeito ao lactossoro ovino. O facto de, no lactossoro ovino, a proporção azoto total/matéria seca ser muito mais elevada, com um teor de proteína solúvel que é cerca do dobro do existente no lactossoro bovino (Assenat, 1985) contribuiu para um crescente interesse em novas valorizações deste produto, o que é evidenciado através do trabalho de alguns autores (Casper *et al.*, 1999; Philippopoulos e Papadakis, 2001; Boumba *et al.*, 2001; Moatsou *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2007; Magueijo *et al.*, 2005; Díaz *et al.*, 2004; Díaz *et al.*, 2006).

Embora a nível mundial, a utilização de tecnologias de membranas pela indústria de lacticínios esteja bastante divulgada (em 1998, já existia uma área de 150 000 m², de membranas de UF, sendo a maior parte utilizada para valorização do soro de queijo), em Portugal, a utilização deste produto à escala industrial é quase inexistente. A maior parte do soro produzido é lançado nos esgotos, ou usado em alimentação animal e, nas regiões de produção de queijo de ovelha, fabrica-se requeijão em pequenas queijarias. Todavia, o fabrico de requeijão conduz ainda à formação de um outro subproduto desproteinizado, o sorelho, o qual contém mais de 50% da matéria seca do soro original (Pereira *et al.*, 2002; Macedo *et al.*, 2005) e não tem qualquer aproveitamento, sendo lançado directamente nos esgotos e causando problemas de eficiência nas estações de tratamento convencionais.

Tendo em conta o crescente interesse em produtos derivados do soro de queijo, pelas razões anteriormente expostas, a realização de trabalhos que optimizem a sua produção, explorem novas capacidades de utilização, diminuindo simultaneamente o seu impacto ambiental, é crucial.

1.2. Processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas são usados desde o início do século XX, tendo sido Zsigmondy, na Alemanha, que introduziu as primeiras membranas. No entanto, o grande incremento na aplicação industrial destas tecnologias só ocorreu a partir do final dos anos 60, com o desenvolvimento de membranas assimétricas (Mulder, 1996). Este tipo de membranas permitiu resolver alguns problemas que impediam a expansão destes processos à escala industrial, nomeadamente os baixos fluxos de permeação que caracterizavam as primeiras membranas poliméricas construídas e também a sua pequena selectividade (Loeb e Sourirajan, 1962).

Outro factor que contribuiu também para a implementação industrial destas tecnologias foi o arranjo das membranas em configurações caracterizadas por uma grande área superficial por unidade de volume, com capacidade de processamento de fluidos em condições hidrodinâmicas e de pressão adequadas, de fácil limpeza e manutenção e custo não muito elevado. Surgiram assim vários tipos de módulos: planos, tubulares, enrolados em espiral e de fibras ocas (Pinho e Rosa, 1995).

Na indústria alimentar, estas tecnologias foram inicialmente utilizadas para concentrar o leite para o fabrico de queijo, por um grupo de investigadores franceses do INRA (Institut National de la Recherche Agronomique), os quais apoiando-se nas técnicas de membranas já utilizadas pela indústria nuclear para separar os hexafluoretos de urânio e recorrendo aos serviços da Sociedade Rhône-Poulenc, conseguiram construir os primeiros módulos de ultrafiltração (Daufin *et al*, 1998). A expansão destas tecnologias pelos vários sectores da indústria alimentar ou nas agro-indústrias tem sido bastante rápida, sendo já numerosas as suas aplicações na indústria de sumos de frutos e legumes, em vinhos e outros produtos derivados da uva, na clarificação da cerveja, no tratamento de cereais, na valorização de proteínas de peixe e de outros produtos marinhos, etc (Daufin *et al*, 1998).

Na indústria alimentar, a integração de tecnologias de membranas apresenta diversas vantagens em relação a outros processos de separação mais convencionais, como por exemplo a destilação, a extracção com solventes e a cristalização, tais como o facto das suas necessidades energéticas serem inferiores, de não haver degradação térmica de componentes lábeis, de se verificar uma melhor retenção do sabor, uma vez que não é necessária a utilização de temperaturas elevadas, de não necessitarem de

aditivos e dos custos de capital serem inferiores, especialmente em operações pequenas. No entanto, uma limitação destes processos é, por vezes, a intensidade dos fenómenos de polarização de concentração e colmatção, nomeadamente no caso das operações que envolvem fluxos de permeação mais elevados, como é o caso da microfiltração e ultrafiltração de alimentações complexas, como sejam o leite e outros produtos derivados da transformação do leite.

1.2.1. Considerações gerais

Os processos de separação por membranas estão centralizados na utilização de membranas, as quais são barreiras selectivas entre duas fases (alimentação/concentrado) e permeado. A membrana permite a permeação preferencial de um componente (ou componentes) da mistura da alimentação, conduzindo à sua separação, purificação ou concentração.

O transporte de massa através da membrana pode ser efectuado por difusão e/ou convecção, induzido por acção de forças motrizes, como por exemplo, gradientes de pressão, de temperatura, de concentração ou de potencial eléctrico.

De acordo com a força motriz aplicada, podemos ter diferentes processos com membranas, tal como por exemplo os indicados na tabela 1.2.1. Muitos dos processos apresentados na tabela 1.2.1. são utilizados a nível industrial, tais como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, electrodialise, electrólise com membranas, dialise difusiva, pervaporação, permeação de vapor e a separação gasosa (Mulder, 1996).

Como se pode verificar através da observação da tabela 1.2.1., os processos de separação com membranas são utilizados a nível industrial em diversas áreas, tais como, alimentos e bebidas, lacticínios, biotecnologia, metalurgia, papel, têxteis, farmacêutica, automóvel, indústrias químicas, tratamento de águas.

Tabela 1.2.1.: Alguns processos de separação por membranas (adaptada de Mulder, 1996)

Processos com membranas	Fases em contacto através da membrana (alimentação/permeado)	Força motriz	Aplicações
Microfiltração	L/L	ΔP	Esterilização a frio, separação de matéria gorda; separação de partículas coloidais, etc.
Ultrafiltração	L/L	ΔP	Separação de proteínas, polissacáridos, enzimas, etc. Exs: separação da caseína; separação das proteínas do soro.
Nanofiltração	L/L	ΔP	Desmineralização parcial e separação de pequenas moléculas orgânicas, iões inorgânicos, etc.
Osmose inversa	L/L	ΔP	Desmineralização e separação de pequenas moléculas orgânicas, etc.
Piezodiálise	L/L	ΔP	Separação de solutos iónicos, permitindo a concentração de soluções de sais (aplicação ainda não comercializada)
Separação gasosa	G/G	Δp ou Δc	Recuperação de hidrogénio, separação de oxigénio e azoto do ar, separação do metano e dióxido de carbono, etc.

Tabela 1.2.1.(cont.): Alguns processos de separação por membranas (adaptada de Mulder, 1996)

Processos com membranas	Fases em contacto através da membrana (alimentação/permeado)	Força motriz	Aplicações
Permeação de vapor	G/G	Δp ou Δc	
Pervaporação	L/G	Δp ou Δc	Desidratação de misturas azeotrópicas; remoção (ou concentração) de compostos com aromas e sabores, etc.
Electrodialise	L/L	ΔE	Dessalinização da água; destarização de vinhos; desmineralização do soro; desacidificação de sumos de frutos; separação de aminoácidos, etc.
Electrólise com membranas bipolares	L/L	ΔE	Produção de ácidos e bases, a partir de sais.
Díalise	L/L	Δc	Hemodíalise; remoção do álcool da cerveja; remoção de sais de produtos biológicos, etc.

Tabela 1.2.1.(cont.): Alguns processos de separação por membranas (adaptada de Mulder, 1996)

Processos com membranas	Fases em contacto através da membrana (alimentação/permeado)	Força motriz	Aplicações
Contactor de membranas	L/L	Δc	Alternativa ao processo de extracção convencional, por exemplo para a remoção de metais pesados, de produtos da fermentação (ácido cítrico, ácido acético, etc).
	L/G	$\Delta c/\Delta p$	Remoção de compostos orgânicos voláteis (álcoois, compostos aromáticos); remoção do oxigénio da água.
Destilação com membranas	L/L	$\Delta T/\Delta p$	Remoção de compostos orgânicos voláteis, como por exemplo aromas e produtos da fermentação, etc.

Legenda: L = fase líquida; G = fase gasosa; ΔP = diferença de pressão total; Δp = diferença de pressão parcial; Δc = diferença de concentração parcial; ΔE = diferença de potencial eléctrico; ΔT = diferença de temperatura.

Para além da força motriz aplicada é a própria membrana que determina a selectividade e o fluxo, parâmetros estes que permitem, em conjunto, avaliar a sua eficiência para uma dada separação. De facto, a composição e estrutura de uma membrana condiciona o tipo de aplicação, existindo membranas adequadas para separar substâncias numa larga gama de tamanhos, desde partículas microscópicas até moléculas do mesmo tamanho ou forma (Mulder, 1996).

1.2.2. Tipos de membranas

Conforme a sua natureza, as membranas podem ser classificadas como biológicas ou sintéticas, diferindo completamente estes dois tipos na sua estrutura e funcionalidade (Mulder, 1996).

As membranas sintéticas, as quais são utilizadas neste trabalho, podem ser fabricadas a partir de vários materiais, apresentando-se na Tabela 1.2.2. alguns dos materiais mais frequentemente utilizados no fabrico de membranas.

Tabela 1.2.2.: Materiais mais correntemente usados no fabrico de membranas, aplicações, vantagens e desvantagens (adaptado de Pinho *et al* , 2001; Mulder, 1996; Van der Horst, 1995).

Tipo de materiais	Materiais	Aplicação	Vantagens/desvantagens
Polímeros de natureza hidrofóbica	Policarbonato (PC)	Microfiltração	Boas propriedades mecânicas/ tendência para a adsorção de solutos.
	Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)	Microfiltração; destilação com membranas; ultrafiltração; nanofiltração; osmose inversa.	Boa estabilidade térmica e química/ tendência para a adsorção de solutos.
	Politetrafluoretileno (PTFE); Polipropileno isostático (PP)	Microfiltração; destilação com membranas.	Muito cristalino e com uma excelente estabilidade térmica e química/ tendência para a adsorção de solutos.
	Polissulfonas (PSf) e poliétersulfonas (PES)	Ultrafiltração; microfiltração.	Boa estabilidade química e térmica/ tendência para a adsorção de solutos

Tabela 1.2.2. Materiais mais correntemente usados no fabrico de membranas, aplicações, vantagens e desvantagens (adaptado de Pinho *et al* , 2001; Mulder, 1996; Van der Horst, 1995).

Tipo de materiais	Materiais	Aplicação	Vantagens/desvantagens
Polímeros de natureza hidrofílica	Ésteres de celulose	Microfiltração; ultrafiltração; osmose inversa; nanofiltração; separação gasosa; diálise.	Baixa tendência para a adsorção de solutos/muito sensíveis à degradação térmica, química e biológica.
	Poliamidas alifáticas	Microfiltração; ultrafiltração; osmose inversa; nanofiltração.	Boa estabilidade química/são susceptíveis ao ataque de cloro livre, o qual causa degradação do grupo amida.
	Poliamidas aromáticas	Osmose inversa	Excelentes propriedades mecânicas, térmicas, químicas, estabilidade hidrolítica e propriedades permoselectivas/ são susceptíveis ao ataque de cloro livre, o qual causa degradação do grupo amida.
	Poliétercetonas	Ultrafiltração; microfiltração; osmose inversa; nanofiltração.	Boa resistência química e térmica/a sua elevada resistência química torna difícil o seu processamento.
	Polimidas e poli (éter imidas)	Ultrafiltração; nanofiltração; osmose inversa.	Excelente estabilidade térmica combinada com uma boa estabilidade química.
	Poliacrilonitrilo		Boa estabilidade térmica e química

Tabela 1.2.2.(cont.) Materiais mais correntemente usados no fabrico de membranas, aplicações, vantagens e desvantagens (adaptado de Pinho *et al* , 2001; Mulder, 1996; Van der Horst, 1995).

Tipo de materiais	Materiais	Aplicação	Vantagens/desvantagens
Produtos inorgânicos	Cerâmicos	Microfiltração; ultrafiltração; separação gasosa a temperaturas elevadas.	Possuem estabilidade química e térmica superior à dos materiais poliméricos; podem ser utilizados em toda a gama de pH e também com soluções orgânicas; maior facilidade de limpeza, devido à superior estabilidade térmica e química; mais caras que as membranas poliméricas.
	Vidros		
	Membranas metálicas (com carbono)	Separação gasosa e pervaporação.	
	Zeólitos		

Como se pode observar na tabela 1.2.2., a selecção do tipo de material membranar mais adequado para uma dada separação é um factor importante a considerar, não só por questões de fabrico, como também pela sua tendência para a colmatção, estabilidade química e térmica. Os materiais de natureza hidrofóbica possuem em geral uma excelente estabilidade térmica e química, sendo no entanto susceptíveis à adsorção de moléculas de soluto, o que causa uma diminuição dos fluxos de permeação. Por outro lado, os materiais hidrofílicos, embora apresentem uma baixa tendência para a adsorção de solutos, são menos estáveis que os materiais hidrofóbicos, quer em termos térmicos ou químicos (Mulder, 1996; Horst, 1995).

Os materiais cerâmicos apresentam uma estabilidade térmica e química superior à dos poliméricos, estando a sua utilização muito divulgada sobretudo no caso de processos, como a microfiltração e a ultrafiltração na indústria alimentar, nos quais

podem ocorrer problemas de colmatação graves, sendo necessário aumentar não só a frequência das limpezas, como também a sua intensidade (Daufin e Merin, 1995). A utilização de membranas cerâmicas na separação dos componentes do leite e derivados tem vindo a ser incrementada desde a sua primeira aplicação, ao nível industrial, na concentração das proteínas do leite para a fabricação de queijo (Goudédranche *et al.*, 1980). No entanto, do ponto de vista económico e nalguns aspectos técnicos não são presentemente ainda competitivas com as membranas poliméricas.

Quanto à sua estrutura, as membranas agrupam-se geralmente em duas classes: membranas simétricas, que inclui as membranas microporosas e as membranas homogéneas e membranas assimétricas, que podem ser assimétricas integrais e compostas (Mulder, 1996; Pinho *et al.*, 2001). Nas membranas simétricas, a barreira selectiva é distribuída ao longo de toda a sua espessura, a qual varia geralmente entre 10 a 200 μm (Mulder, 1996), enquanto que nas membranas assimétricas a barreira selectiva é constituída por uma camada homogénea muito fina, designada por camada activa ou “pele”, cuja espessura pode variar aproximadamente desde 0,1 μm a 1 μm (Pinho *et al.*, 2001). Dentro de cada uma destas classes os diferentes processos de fabrico utilizados podem conduzir a estruturas diversas.

As membranas microporosas são aplicadas na microfiltração e podem possuir poros de dimensões variáveis, desde cerca de 0,02 μm a 20 μm , de acordo com o processo de fabrico usado (Pinho *et al.*, 2001).

As membranas homogéneas são constituídas por filmes densos que permitem a separação de moléculas de dimensões semelhantes, devido ao facto das suas concentrações ou solubilidades serem muito diferentes na matriz da membrana. As suas aplicações mais importantes são a permeação gasosa e a pervaporação, nas quais se utilizam membranas poliméricas, e a electrodialise, na qual se usam membranas preparadas a partir de resinas permutadoras de iões (Pinho *et al.*, 2001).

As membranas assimétricas integrais são constituídas pela camada activa, a qual assenta sobre uma camada porosa com espessura variável entre cerca de 100 a 200 μm (Pinho *et al.*, 2001). A camada activa desempenha o papel de barreira selectiva, servindo a camada porosa inferior essencialmente para lhes conferir resistência mecânica, não introduzindo assim alguma resistência significativa à permeação (Pinho *et al.*, 2001). A existência da camada activa muito fina permite velocidades de permeação à água pura muito mais elevadas do que membranas simétricas de espessura

comparável, uma vez que a velocidade de transferência de massa é inversamente proporcional à espessura da membrana (Mulder, 1996; Pinho *et al.*, 2001; Strathmann, 1986). Para além disso, são menos susceptíveis à colmatção do que membranas simétricas, uma vez que retêm as partículas à superfície, evitando a colmatção total da membrana.

As membranas assimétricas compostas são aquelas em que as duas camadas (camada activa e subcamada porosa) são constituídas por materiais diferentes, o que permite fazer uma optimização independente de ambas, sendo esta uma das principais vantagens deste tipo em relação às membranas assimétricas integrais.

Na figura 1.2.1. apresenta-se uma representação esquemática das diferentes estruturas referidas.

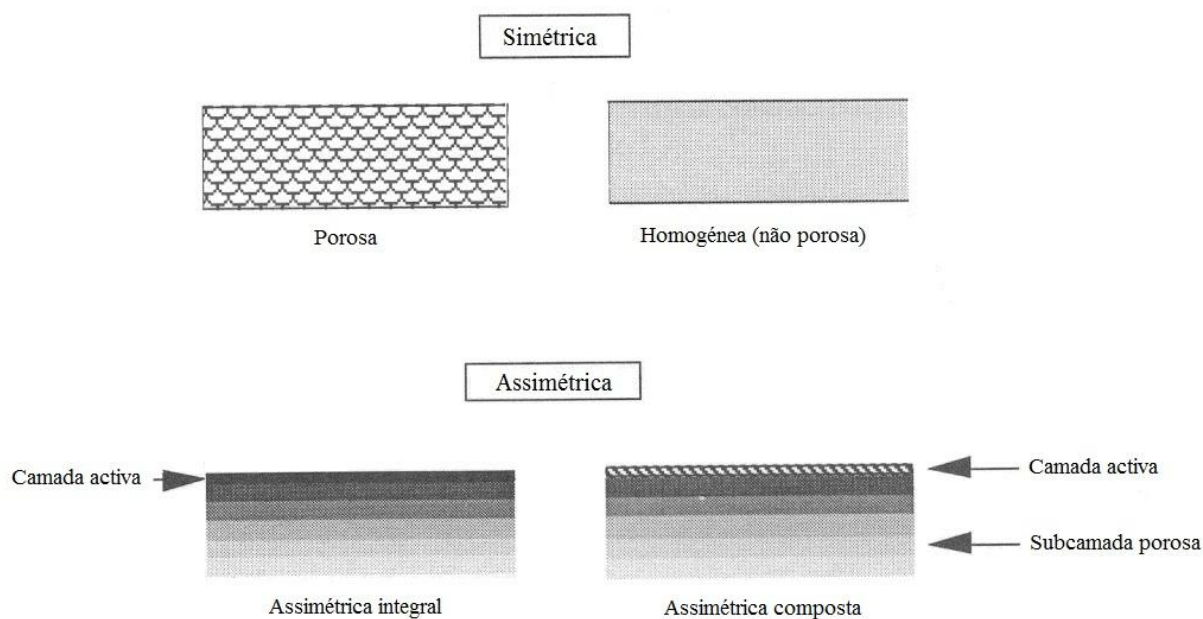


Figura 1.2.1. – Representação esquemática da estrutura das membranas (adaptado de Mulder, 1996).

A combinação de um determinado material com uma dada estrutura permite a obtenção de membranas com características de permeação adequadas às separações pretendidas.

1.2.3. Módulos de membranas

A aplicação de processos com membranas, à escala industrial, só foi possível acontecer devido à concepção de arranjos de membranas de elevada área superficial por unidade de volume, designadas por módulos. A corrente de alimentação ao passar através do módulo é decomposta em duas outras correntes: o retentado ou concentrado, que é a fracção retida pela membrana e o permeado, que é a fracção que permeia preferencialmente através da membrana.

Os modelos de módulos existentes baseiam-se em dois tipos de configurações de membranas: planas e tubulares. Os módulos de pratos e os módulos enrolados em espiral envolvem membranas planas, enquanto que os módulos tubulares, capilares e de fibras ocas baseiam-se em configurações de membranas tubulares (Mulder, 1996).

Em geral, uma instalação de membranas é constituída pela associação de vários módulos, que são seleccionados e configurados em paralelo ou em série, consoante o binómio produção/especificação do produto final.

A selecção de módulos e seus arranjos depende de um conjunto de critérios, a salientar:

- (i) Considerações económicas – baseiam-se no custo de filtração por unidade de massa do produto, o qual é determinado pelo investimento, funcionamento, limpeza, manutenção e substituição de membranas. Nos custos de investimento inclui-se também o preço de equipamentos anexos, como os envolvidos no pré-tratamento das amostras, bombas, cubas, permutadores de calor, etc. Os custos de funcionamento são principalmente determinados com base no consumo de energia por unidade de volume de permeado produzido (Daufin et al, 1998; Mulder, 1996).
- (ii) Aspecto sanitário- é determinante quando se pretende trabalhar com misturas provenientes das indústrias agro-alimentares. O módulo deve ser concebido de modo a evitar zonas mortas, susceptíveis de colmatção e desenvolvimento bacteriano, deve ser de fácil limpeza e, em certos casos, deverá ser mesmo esterilizável com vapor. Os materiais usados no seu fabrico devem estar conformes com a legislação vigente, no que diz respeito

ao tipo de materiais que podem ser utilizados para o contacto com produtos alimentares (Daufin et al, 1998).

- (iii) Adequação do módulo- este deve responder às exigências do procedimento global, de um ponto de vista qualitativo. A filtração deve ser selectiva em relação ao produto e as condições operatórias seleccionadas não devem alterar a sua qualidade. O conjunto módulo/membrana devem poder trabalhar nas condições operatórias (temperatura, viscosidade, pH, resistência aos produtos de limpeza, etc.) do procedimento global (Daufin et al, 1998).

Na tabela 1.2.3. apresentam-se algumas características dos módulos, a título comparativo. Conforme descrito nesta tabela, os módulos de fibras ocas são os mais compactos, porque apresentam a maior área de membrana (parâmetro usado para o dimensionamento das instalações) por unidade de volume do módulo. No entanto, o controlo da polarização de concentração e colmatação é muito mau. Os módulos enrolados em espiral, para além de muito compactos, aliam condições favoráveis à transferência de massa na camada adjacente à membrana (através da introdução de promotores de turbulência), com baixos custos de funcionamento (Rosa, 1995). Embora o custo dos módulos possa variar apreciavelmente (desde muito elevado a muito baixo), nem sempre é possível escolher o módulo mais económico, uma vez que cada um deles tem o seu campo de aplicação. Assim, por exemplo, embora o módulo tubular tenha o custo mais elevado, ele é muito adequado para o processamento em aplicações onde a polarização de concentração das membranas possa ser severa, porque permite um bom controlo deste fenómeno e, para além disso, uma limpeza fácil das membranas. Por outro lado, o arranjo de preço mais económico, as fibras ocas, é muito susceptível à polarização de concentração e a sua limpeza é muito difícil, requerendo normalmente um pré-tratamento adequado da alimentação.

Tabela 1.2.3. Comparação entre os módulos (adaptado de Pinho e Rosa, 1995; Mulder, 1996, Daufin et al, 1998)

Tipo de módulo	Preço	Área de membrana por unidade de volume, m^2/m^3	Consumo de energia	Controlo da polarização de concentração	Facilidade de limpeza	Possibilidade de substituição de membranas
Pratos planos	elevado	100-400	baixo	razoável	bom	sim
Espiral	médio	300-1000	baixo	pobre/razoável	razoável	não
Tubular	muito elevado	< 300	elevado	muito bom	muito bom	sim/não
Capilar	baixo	600 - 1200	baixo	pobre	mau	não
Fibras ocas	muito baixo	≤ 30000	baixo	muito mau	muito mau	não

Muitas vezes vários arranjos podem ser competitivos em dados processos, como por exemplo a aplicação de fibras ocas e módulos enrolados em espiral para a dessalinização da água do mar, separação gasosa e pervaporação (Mulder, 1996).

Na indústria de lacticínios os módulos tubular e de pratos planos foram inicialmente muito utilizados (Mulder, 1996). Verifica-se hoje em dia que os módulos enrolados em espiral vieram, em grande parte, substituir estes.

Novos arranjos modulares têm sido desenvolvidos com o principal objectivo de reduzir o mais possível a colmatção e a polarização de concentração. Uma forma de conseguir atingir este objectivo é, por exemplo no caso das fibras ocas, alterar a direcção de circulação, passando esta a ser transversal, em vez de tangencial, estando a camada activa no exterior das fibras. Neste tipo de módulo a alimentação circula perpendicularmente às fibras, sendo a transferência de massa facilitada; as fibras funcionam como promotores de turbulência (Mulder, 1996). Outros tipos de módulos especiais, desenvolvidos com a mesma finalidade, envolvem o movimento da membrana. São exemplos deste tipo os módulos rotatórios, vibratórios e a utilização de

canais de alimentação na forma de tubos curvos, para criar instabilidades, designadas por vórtices de Dean, utilizados por autores como Moll *et al.* (2007).

1.3. Processos de separação com membranas controlados pela pressão

Uma vez que neste trabalho se estudam processos controlados pela pressão, esta subsecção tem como objectivo apresentar uma descrição um pouco mais detalhada das suas principais características. A observação da tabela 1.2.1. permite constatar que os principais processos cuja força motriz é a pressão são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). Estes, são usados na concentração ou purificação de soluções diluídas, aquosas ou não. Devido à acção da pressão aplicada, o solvente e várias moléculas de soluto permeiam através da membrana, enquanto outras partículas ou moléculas são mais ou menos rejeitadas pela mesma, conforme as propriedades físicas e químicas dos solutos e a composição e estrutura da membrana (tamanho e distribuição de poro).

As características gerais da MF, UF, NF e OI encontram-se descritas na tabela 1.3.1. Quando se progride no sentido microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, o tamanho ou a massa molar das partículas ou moléculas que são retidas pela membrana diminui e, conseqüentemente, o tamanho dos poros e a porosidade também decresce. Isto significa que a resistência hidrodinâmica das membranas à transferência de massa vai sendo cada vez maior, sendo pois necessárias pressões aplicadas maiores para se conseguirem os mesmos fluxos de permeação.

Os mecanismos de separação são também diferentes. Em geral, a selectividade das membranas de MF está associada a exclusão estereoquímica, enquanto que nas membranas de OI, a selectividade é principalmente controlada pela difusão/solubilidade do(s) soluto(s)/solvente. Nas membranas de UF e NF, ambos os mecanismos referidos, contribuem para a sua selectividade, muito embora com a prevalência da exclusão estereoquímica no caso das membranas de UF e do mecanismo difusivo, no caso das membranas de NF.

Tabela 1.3.1. : Comparação entre os vários processos controlados pela pressão (adaptado de Mulder, 1996; Cheryan, 1998 e Beaton, 1980).

Operação de separação	Tamanho de partícula (nm) ou massa molar (Da)	Raio de poro (nm)	Estrutura da membrana	Gama de pressões (bar)	Permeabilidade e hidráulica (L/h m ² bar)	Mecanismo de separação
MF	> 100 nm	50 – 10000	Simétrica porosa ou assimétrica integral	< 2	> 500	Exclusão molecular
UF	10 ³ - 10 ⁶ Da	1 - 100	Assimétrica integral	1 - 10	50 - 500	Exclusão molecular/difusão
NF	10 ² - 10 ³ Da	< 2 nm	Assimétrica compósita	10 - 40	50 – 100	Difusão/Exclusão molecular
OI	10 -10 ² Da	< 2 nm	Assimétrica integral ou compósita	40 - 80	< 50	Solução/difusão

A nanofiltração e a osmose inversa são os processos que permitem a separação dos solutos de massa molecular mais baixa, os quais passam livremente através das membranas de UF ou MF. No entanto, alguns aspectos, não descritos na tabela, permitem ainda fazer comparações adicionais entre os processos de NF e OI. Assim, embora o tipo de membranas usado em NF/OI tenha sido considerado inicialmente semelhante, com uma estrutura mais aberta (maior porosidade) para as membranas de NF, actualmente elas são abordadas como membranas com características muito diversas, nomeadamente pelo facto das membranas de NF possuírem uma capacidade de retenção de iões monovalentes, como por exemplo o Na⁺ e o Cl⁻, muito menor (> 98% em OI e > 40% em NF), enquanto que a retenção de iões bivalentes, como por exemplo Ca²⁺ e Mg²⁺ permanece elevada (>99% em OI e >90% em NF) (Mulder, 1996). A

retenção de micropoluentes ou microsolutos, tais como herbicidas, insecticidas, pesticidas ou outros compostos de baixo peso molecular como açúcares e tintas é elevada para ambos os processos, embora seja superior para a OI (Mulder, 1996).

1.4. Enquadramento e objectivos

Em contraste com a intensa actividade de investigação e de desenvolvimento industrial relativa à valorização do lactossoro de vaca, o lactossoro de ovelha não tem sido objecto de desenvolvimento científico-tecnológico, adequado às suas características nutricionais diferenciadas, nomeadamente o seu teor mais elevado de proteínas solúveis, conforme referido na literatura (Assenat, 1985).

O processo tradicional de fabrico do requeijão de ovelha conduz à produção de sorelho, o qual contém ainda mais de 50% da matéria seca inicialmente presente no lactossoro (Pereira *et al.*, 2002; Macedo *et al.*, 2005), constituída predominantemente por lactose e minerais e também alguma matéria gorda residual e compostos de azoto não precipitáveis termicamente (Pereira *et al.*, 2002). Para além da perda de substâncias nutritivas no sorelho, os seus elevados valores de CBO₅ (carência bioquímica de oxigénio, determinada ao fim de 5 dias) e de CQO (carência química de oxigénio), cerca de 10g O₂/kg e 70 g O₂/kg respectivamente (Macedo *et al.*, 2005), principalmente associados ao elevado teor em lactose, transformam este produto num problema ambiental.

As tecnologias de membranas, como tecnologias limpas e de baixo consumo energético em relação aos processos convencionais, possuem um grande potencial de utilização, quer na recuperação de água quer no desenvolvimento de novos produtos alimentares ou de outras naturezas.

De acordo com o que foi exposto anteriormente, esta tese visa contribuir para uma melhoria do conhecimento actual sobre a optimização dos processos de membranas, ultrafiltração e nanofiltração, conducente ao desenvolvimento de novos produtos a partir do lactossoro de ovelha.

Os objectivos deste trabalho são, portanto, os seguintes:

- (1) Optimização do processo ultrafiltração/nanofiltração para aproveitamento integral do lactossoro de ovelha.
- (2) Desenvolvimento dum modelo integrado de transferência de massa, quer para a UF do lactossoro, quer para a NF dos permeados resultantes da UF, para previsão da polarização de concentração e colmatação das membranas e sua influência nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição.
- (3) Investigar a viabilidade técnica de usar os concentrados obtidos para o desenvolvimento de novos produtos alimentares, como a produção de “requeijão com baixo teor de matéria gorda” e com maior incorporação de proteínas solúveis.

1.5. Estrutura da tese

A tese encontra-se dividida em sete capítulos:

1. Introdução
2. Revisão bibliográfica
3. Parte experimental
4. Resultados experimentais
5. Modelos de transporte de massa para a ultrafiltração e nanofiltração
6. Tratamento e discussão dos resultados
7. Conclusões e perspectivas futuras

A estrutura adoptada nesta tese teve por base a preocupação de fornecer o conhecimento necessário, quer da amostra (lactossoro), quer das tecnologias de membranas utilizadas para o seu fraccionamento (ultrafiltração e nanofiltração), de forma a permitir uma abordagem integrada dos processos envolvidos. Uma vez que quer

as características físicas e químicas da amostra, a sua interacção com as membranas e as condições operacionais utilizadas afectam o transporte de massa e portanto a selectividade do processo, a pesquisa bibliográfica efectuada debruçou-se essencialmente sobre estes assuntos. O capítulo 5 foi elaborado com base na revisão bibliográfica efectuada, relativa aos modelos de transferência de massa em ultrafiltração e nanofiltração, e na observação dos resultados experimentais, pelo que foi inserido a seguir ao capítulo dos "Resultados Experimentais" e antes da sua aplicação no capítulo seguinte "Tratamento e Discussão dos Resultados".

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Composição do soro lácteo

O extracto seco do soro lácteo é constituído pelos seguintes componentes principais: lactose (70-80%), proteínas solúveis (9%), minerais (8-20%) e, em muito menores proporções, péptidos hidrolisados da caseína κ , lípidos e bactérias, que resultaram do fabrico do queijo (Daufin *et al.*, 1998; Walstra, 2001).

Há dois tipos de soro lácteo, o doce e o ácido, definidos por referência ao seu pH final, o qual depende do modo de coagulação do leite. O soro doce (pH de aproximadamente 6,0) é produzido a partir do coágulo do leite, obtido por hidrólise enzimática das caseínas por acção da quimosina, a um pH não inferior a 5,6 (Morr, 1989; Daufin *et al.*, 1998). O soro ácido (pH de aproximadamente 4,6) obtém-se após a coagulação das caseínas por acidificação biológica, devida à fermentação microbiana da lactose do leite em ácido láctico e/ou química, por adição de ácidos minerais ou orgânicos, até ao pH isoeléctrico das caseínas, o qual é cerca de 4,6 (Daufin *et al.*, 1998). O soro doce apresenta um teor de lactose superior ao existente no soro ácido, porque neste último parte da lactose é transformada em ácido láctico, e um teor mineral inferior ao do soro ácido, devido à solubilização do fosfato de cálcio coloidal existente nas micelas de caseína, a pH ácido.

A composição do soro pode variar em função da composição do leite, do tipo de tratamento a que este é sujeito durante o processo de fabrico do queijo (homogeneização, aquecimento, adição de cloreto de sódio, etc.) ou da produção de caseínas e também com o processo a que ele é sujeito após ser separado do coágulo, como por exemplo pasteurização, filtração para remoção de finos de caseína, etc. Na tabela 2.1.1. apresenta-se a composição típica do leite de vaca e dos soros doce e ácido.

Tabela 2.1.1.: Composição típica do leite de vaca e dos soros doce e ácido (% p/v), adaptada de (Marshall e Daufin, 1995).

Componente	Leite	Soro	
		Doce	Ácido
Sólidos totais	12-13	6.0-7.0	6.0-6.5
Matéria gorda	3.5-4.0	0.1-0.5	0.1
Proteína bruta (Azoto total x 6.38)	3.2-3.3	0.7-0.9	0.7-0.8
Lactose	4.5-5.0	4.2-5.0	4.2-4.9
Minerais	0.6-0.8	0.5-0.6	0.5-0.7
Cálcio	0.12	0.047	0.103
Magnésio	0.013	0.008	0.01
Sódio	0.05	0.054	0.048
Potássio	0.15	0.161	0.143
pH	6.6-6.7	5.6-6.3	4.4-4.7

A composição do leite é afectada por factores genéticos, relacionados com a espécie, a raça e o indivíduo, por factores fisiológicos, como por exemplo, a fase de lactação, a idade do animal e a gestação, por factores ambientais e de manejo, tais como a alimentação, o clima, o sistema de ordenha e por estados patológicos (Walstra, 2001). A título comparativo, apresentam-se na tabela 2.1.2. as composições médias gerais dos leites de vaca e de ovelha. Conforme se pode constatar, o leite de ovelha é mais rico nos componentes que mais interessam para o fabrico do queijo, ou seja, em caseína e lípidos. O teor em hidratos de carbono é semelhante, mas o leite de ovelha é mais mineralizado, o que lhe confere um poder tampão mais elevado, facilitando a sua conservação (Assenat, 1985). O teor de proteínas do soro de ovelha é aproximadamente o dobro do existente no soro de vaca, razão pela qual tem sido bastante utilizado para o fabrico do requeijão.

Tabela 2.1.2.: Composição média aproximada (% p/p) dos leites de vaca e ovelha (adaptado de Walstra, 2001).

Animal	Género/espécie	Extracto seco	Lípidos	Caseína	Proteínas do soro	Hidratos de carbono	Cinzas
Vaca	<i>Bos taurus</i>	12,7	3,9	2,6	0,6	4,6	0,7
Ovelha	<i>Ovis áries</i>	18,8	7,5	4,6	1,0	4,6	1,0

Para além das diferenças evidenciadas na tabela 2.1.2. verifica-se ainda que:

- (i) o leite de ovelha apresenta, uma cor branca opaca mais acentuada que o leite de vaca, devido à quase ausência de caroteno na sua matéria gorda (Assenat, 1985).
- (ii) é mais viscoso (Assenat, 1985; Walstra, 2001; Alais, 1985).
- (iii) os lípidos do leite de ovelha são caracterizados por possuírem um teor mais elevado em ácidos gordos saturados, com 6 a 12 átomos de carbono, dos quais os ácidos caprílico e cáprico são os mais abundantes, enquanto que o ácido butírico existe em menor quantidade, tornando os queijos de ovelha com gostos mais tipificados e saborosos (Assenat, 1985; Walstra, 2001);
- (iv) no que diz respeito à sua composição em ácidos gordos polinsaturados verifica-se que o teor máximo em ácido linolénico é mais elevado que no leite de vaca (Assenat, 1985).
- (v) A proporção de caseínas α_{s1} e α_{s2} , em relação ao teor de caseínas totais é inferior à existente no leite de vaca, 30,2% e 45,5% respectivamente, facto este ao qual se atribui a relativa ausência de gostos amargos nos queijos de ovelha; por outro lado as caseínas β no leite de ovelha constituem cerca de metade da caseína total, enquanto que no leite de vaca são cerca de 1/3. Estas diferenças contribuem não só para o aparecimento de micelas de caseína de aspectos diversos, como também de caseínas com especificidades variáveis (Assenat, 1985).
- (vi) O leite de ovelha contém um teor mais elevado de citratos, quando comparado com o leite de vaca (Assenat, 1985).

- (vii) No que diz respeito à composição mineral, verifica-se que enquanto no leite de ovelha os minerais dominantes são o cálcio e o fósforo, no leite de vaca, o potássio é predominante (Alais, 1985).

2.1.1. Proteínas do soro

No leite de vaca (e também no de ovelha), cerca de 95% do azoto está na forma proteica. As proteínas do leite são maioritariamente caseínas (cerca de 4/5), correspondendo o restante 1/5 às proteínas do soro e também a outras proteínas minoritárias, como é o caso das enzimas presentes. Os compostos nitrogenados não proteicos, que constituem cerca de 5% do azoto total do leite, incluem ureia, creatina, creatinina, amoníaco, nucleótidos e seus precursores, aminoácidos livres (ácido glutâmico, glicina, arginina, ácido aspártico, etc.), ésteres fosfóricos destes aminoácidos e substâncias afins, como por exemplo a fosfoserina, a fosfoetanolamina e péptidos (Alais, 1985; Walstra, 2001). As caseínas são, por definição, as proteínas do leite que precipitam a pH=4,6 e a 20°C. Elas encontram-se no leite na forma de grandes agregados – micelas de caseína – as quais também contêm fosfato cálcico coloidal. São solúveis em água, mas tornam-se insolúveis nos seus pontos isoeletricos (variam tipicamente entre 4,1-5,4) e a temperaturas moderadas, superiores a 20°C (Marshall e Daufin, 1995; Walstra, 2001;). As principais espécies moleculares são as caseínas α_{s1} , α_{s2} , β e κ e algumas caseínas minoritárias que incluem as caseínas γ (Walstra, 2001; Marshall e Daufin, 1995). A fracção proteica do lactossoro é constituída por um conjunto de proteínas globulares: β -lactoglobulina, α -lactalbumina, albumina sérica bovina, imunoglobulinas, lactoferrina e várias enzimas (lactoperoxidase, fosfatase alcalina, catalase, sulfidrilo oxidase, lactotransferina, lisozima e plasmina). Algumas destas proteínas são sintetizadas nas glândulas mamárias, como por exemplo a β -lactoglobulina e a α -lactalbumina, enquanto que outras têm origem sanguínea, como a lactoperoxidase, a lactotransferina e a lisozima (Alais, 1985; Cayot e Lorient, 1998; Walstra, 2001). Encontram-se em solução coloidal, sob a forma de moléculas ou de agregados moleculares muito pequenos, com um diâmetro que pode variar entre 3 a 6 nm, ligando alguns contra-íões e uma pequena quantidade de água (Walstra, 2001).

Para além das proteínas referidas, existem também no lactossoro alguns polipéptidos resultantes da hidrólise das caseínas, que constituem uma fracção importante das proteoses peptonas (Alais, 1985; Cayot e Lorient, 1998; Walstra, 2001), sendo ainda possível encontrar glicomacropéptidos, proteínas biologicamente activas, formadas por hidrólise da k-caseína pela enzima quimosina presente no lactossoro (Meisel, 1998; Clare e Swaisgood, 2000).

Na tabela 2.1.3. indica-se a distribuição das várias proteínas do soro (expressa em percentagem mássica), assim como algumas das suas características gerais (massa molar e pH isoelectrico).

Tabela 2.1.3.: Distribuição e características das principais proteínas do soro (adaptado de Daufin *et al.*, 1998; Marshall e Daufin, 1995; Cayot e Lorient, 1998).

	Massa molar (kg. mol ⁻¹)	pH _{isoelectrico}	Percentagem mássica (%)
β -Lactoglobulina (dímero)	36,6	5,2-5,4	50-60
α -Lactalbumina	14,2	4,2-4,5	15-20
Imunoglobulinas	140,0-1030,0	5,5-8,3	10-15
Albumina sérica bovina	69,0	4,7-5,1	5-6
Lactoferrina	77,0-80,0	8,6-9,2	≤ 1,5
Lactoperoxidase	77,0-80,0	9,0-10,2	≤ 0,5
Glicomacropéptidos	6,8-8,0	-	0-15

Um estudo mais detalhado das principais proteínas do soro irá ser apresentado, a fim de uma melhor compreensão das relações entre a sua estrutura, reactividade, propriedades e influência de certas tecnologias sobre estas características.

β -Lactoglobulina

A β -lactoglobulina (proteína maioritária do lactossoro) é constituída por 162 resíduos de aminoácidos e contém duas pontes dissulfureto S-S, assim como uma função tiol (SH), sobre um dos três resíduos de cisteína 106, 119 ou 121. As sequências primárias das β -lactoglobulinas de vaca, ovelha e cabra têm entre 91,4 a 99,4% de identidade (Cayot e Lorient, 1998). Embora existam sete variantes genéticas, as mais importantes são as variantes A e B, as quais diferem entre si por dois aminoácidos (o aspartato-64 e a valina-118, da variante A, são substituídos na variante B, pela glicina e alanina), de acordo com Cayot e Lorient (1998). Estas duas variantes apresentam por vezes diferenças acentuadas nas suas propriedades físico-químicas, como por exemplo a solubilidade em água no ponto isoeléctrico e a possibilidade de formarem octómeros (Alais, 1985). No leite de ovelha, a β -lactoglobulina existe também na forma de duas variantes genéticas, A e B, as quais são específicas da raça (Assenat, 1985).

Esta proteína possui um elevado grau de estruturação, com uma forte proporção de folhas β (entre 43 a 50% dos seus aminoácidos situam-se neste tipo de estrutura secundária), de 10 a 15% da sequência primária em hélices α e de 15 a 20% em curvaturas β (Cayot e Lorient, 1998). Esta riqueza em folhas β , hidrofóbicas, poderá explicar não só interacções entre as proteínas que conduzem à sua agregação ou que permitem a formação de géis termotrópicos, como também o facto dela poder fixar a vitamina A, ácidos gordos, lípidos e, de uma forma geral, moléculas hidrofóbicas. No seu meio natural encontra-se associada aos triglicéridos livres, assim como a ácidos gordos de cadeia longa (Cayot e Lorient, 1998). A abundância de folhas β , associada a uma provável compactação $\beta \alpha \beta$ conduz à formação dum “coração” hidrófobo e a uma conformação tridimensional muito fechada, conforme se pode observar no modelo apresentado na figura 2.1.1.

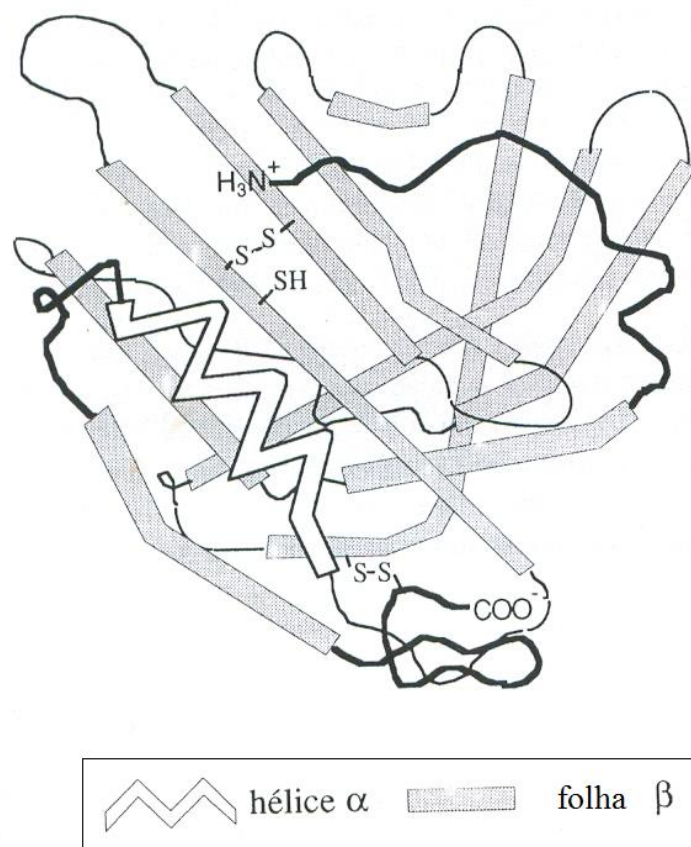


Figura 2.1.1. – Representação esquemática da estrutura tridimensional da β -lactoglobulina (Cayot e Lorient, 1998).

De acordo com o modelo apresentado na figura 2.1.1. pode observar-se que uma das pontes dissulfureto está situada no interior do coração e liga duas folhas β , através dos resíduos cisteína 106 e 119 ou 106 e 121. Também o grupo sulfidrílo livre se situa no interior do coração, sendo portanto pouco acessível. A outra ponte dissulfureto, que liga os resíduos de cisteína 66 e 160, forma uma espécie de “colchete” muito flexível, disposto em direcção ao meio ambiente e relativamente pouco estável, estando muito acessível a vários tipos de ataques (Cayot e Lorient, 1998).

A conformação da β -lactoglobulina depende do pH. Assim, à temperatura ambiente e no intervalo de pH entre 5,2 e 7,0, esta proteína apresenta-se na forma de dímero, constituído por duas cadeias peptídicas, associadas entre si por interacções físico-químicas. A este conjunto estão fixados lípidos, para além das proteínas básicas, como a lactoferrina ou a lisozima (Cayot e Lorient, 1998).

O crescimento do pH a partir de 7,5 permite que o dímero se dissocie em monómeros, provavelmente devido a interações electrostáticas repulsivas, tornando o grupo sulfidrilo mais acessível. Para além de um pH de cerca de 8,5 (Kella e Kinsella, 1988) e, à medida que este se aproxima do pK do grupo tiol (pK=9,35), o número de espécies ionizadas aumenta, o que permite o ataque da espécie nucleófila RS⁻ às pontes S-S, causando a sua redistribuição e tornando prováveis polimerizações (Pessen *et al.*, 1985). Esta desnaturação é irreversível, podendo ocorrer mesmo sem aquecimento (De Wit, 1981). Para valores de pH próximos do pI, entre 3,5 e 5,2, podem formar-se estruturas octo-unitárias, atingindo-se o óptimo desta associação a um pH de 4,65 e a uma temperatura de 0 °C (Marshall e Daufin, 1995). À medida que o pH diminui, para valores inferiores a 3,5, a β -lactoglobulina volta a aparecer na forma de dímero (Marshall e Daufin, 1995) e, para valores de pH inferiores a 2, assume novamente a forma monomérica, devido a interações electrostáticas repulsivas (De Wit, 1984). Uma representação esquemática das várias conformações da β -lactoglobulina em função do pH é apresentada na figura 2.1.2.

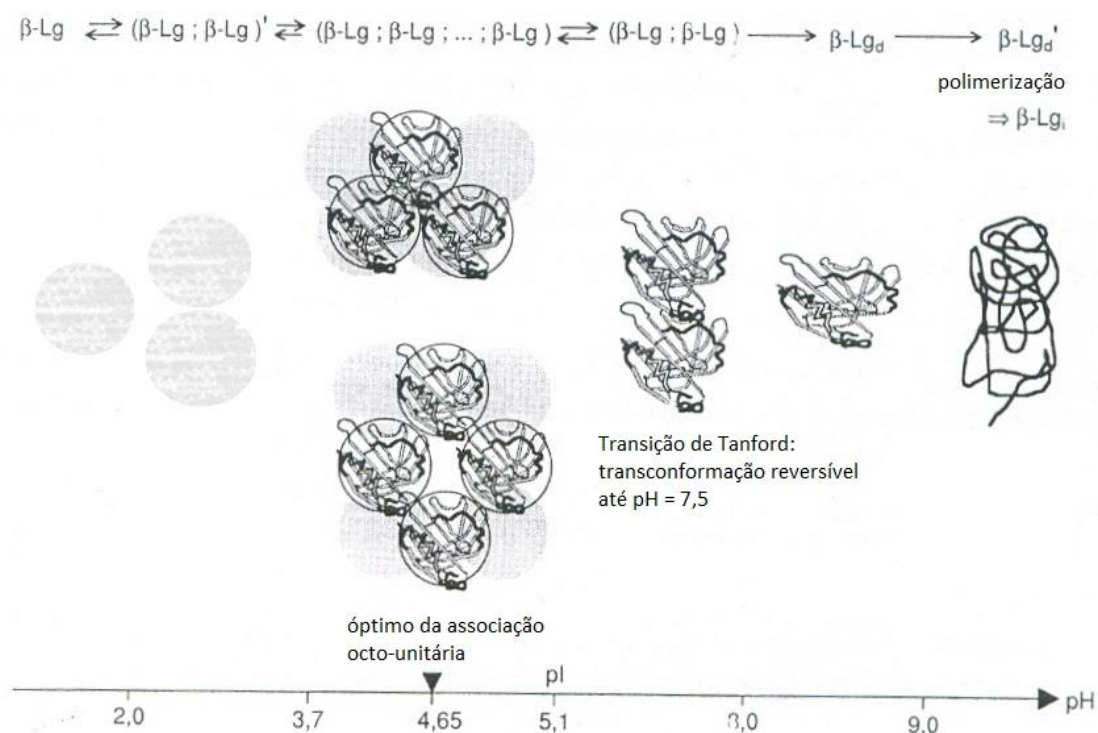


Figura 2.1.2.- Conformações da β -lactoglobulina em função do pH (Cayot e Lorient, 1998).

A desnaturação térmica desta proteína é muito complexa, dependendo bastante das condições do meio, nomeadamente do pH, composição mineral e da presença de hidratos de carbono, tais como, por exemplo, lactose, glucose, galactose e sorbitol (Cayot e Lorient, 1998). O aquecimento de soluções de β -lactoglobulina, em condições ácidas pode causar a sua desnaturação, apesar dela manter a forma de monómero. De facto, Dumay (1988) citado em Cayot e Lorient (1998), verificou que um aquecimento a 90°C, durante 30 minutos e a pH = 2,5, conduzia à desnaturação da proteína, embora mais de 55% desta permanecesse na forma monomérica, sem qualquer agregação. Azuaga *et al.* (1992) constatou também que a desnaturação térmica de soluções de β -lactoglobulina a pH < 3 era reversível até 120 °C, desde que o tempo de aquecimento fosse curto. No entanto, para um pH >3,5, a desnaturação tornava-se irreversível, mesmo que a temperatura de aquecimento fosse inferior a 120 °C. Embora no intervalo 5,2 < pH ≤ 7,5, a β -lactoglobulina se apresente na forma de dímero à temperatura ambiente, conforme já referido, um aquecimento entre 50-80°C e a um pH=6,85, conduz a uma dissociação do conjunto bi-unitário, aumentando a exposição do grupo sulfidrílo da proteína (Kella e Kinsella, 1988). Para além da temperatura de 70°C e a pH=7, ocorre desnaturação irreversível, correspondente à agregação da proteína (Dumay, 1988, citado em Cayot e Lorient, 1998),. Na presença de oses, tais como por exemplo, lactose, glucose, galactose, a temperatura de desnaturação é mais elevada, uma vez que estes hidratos de carbono têm uma função protectora em relação à desnaturação térmica por interacções proteína-proteína (De Wit, 1981). O ambiente mineral também afecta o comportamento térmico de soluções de β -lactoglobulina. De um modo geral, a presença de iões facilita a desnaturação térmica da β -lactoglobulina, porque a diminuição das repulsões electrostáticas devido ao aumento da força iónica, torna mais fáceis as interacções hidrófobas. De facto, Dumay (1988) citado em Cayot e Lorient, (1998) constatou que o grau de associação desta proteína aumentou com a concentração de cálcio, durante o seu aquecimento em solução a 80°C, durante 10 minutos e no intervalo de pH entre 6,5 e 7,6. Para além disso, o cálcio participa activamente na formação de agregados, uma vez que se a sua adição for efectuada após o aquecimento, a agregação é mais fraca. Todavia, a adição de sais cosmotrópicos, nomeadamente cloretos, tartaratos, sulfatos, fosfatos e citratos (por ordem crescente de eficiência), protegem a β -lactoglobulina da desnaturação térmica, a pH = 6,85 (Kella e Kinsella, 1988). Estes sais favorecem a sua forma de dímero, reforçando provavelmente as

interacções hidrófobas entre os dois monómeros e tornando assim menos acessíveis os grupos sulfidrilo (Cayot e Lorient, 1998).

α -Lactalbumina

A α -lactalbumina é uma proteína pequena (14,2 kDa) constituída por 123 resíduos de aminoácidos, que contém 4 pontes dissulfureto e um catião Ca^{2+} , sendo por isso uma metalo-proteína (Walstra, 2001). É especialmente rica em triptofano, contendo quatro resíduos (Alais, 1985). Apresenta uma estrutura primária muito semelhante à da lisozima de diversos animais (Cayot e Lorient, 1998). O grau de organização da sua estrutura secundária é inferior ao da β -lactoglobulina, possuindo apenas 30% de hélices α e 9% de folhas β (Alexandrescu *et al.*, 1993). No entanto, a presença do cálcio, o qual parece conferir estabilidade às hélices α , aliada à existência das quatro pontes dissulfuradas, reforça a conformação desta proteína através da formação de uma zona hidrófoba, na qual se pensa que ocorre a interacção entre a α -lactalbumina e a galactosiltransferase, na síntese da lactose (Cayot e Lorient, 1998). A presença do cálcio também lhe possibilita a ligação a outras proteínas, através do estabelecimento de pontes iónicas (Cayot e Lorient, 1998). Um modelo da estrutura terciária da α -lactalbumina é apresentado na figura 2.1.3. na qual a zona hidrófoba está delimitada pelas hélices α 5-11 (A), 23-34 (B), 86-99 (C) e 105-109 (D).

Existem duas variantes genéticas, A e B, as quais diferem entre si por um aminoácido: a arginina-10 da variante B é substituído pela glicina-10 na variante A. A variante B é a mais frequentemente encontrada no leite (Alais, 1985; Cayot e Lorient, 1998).

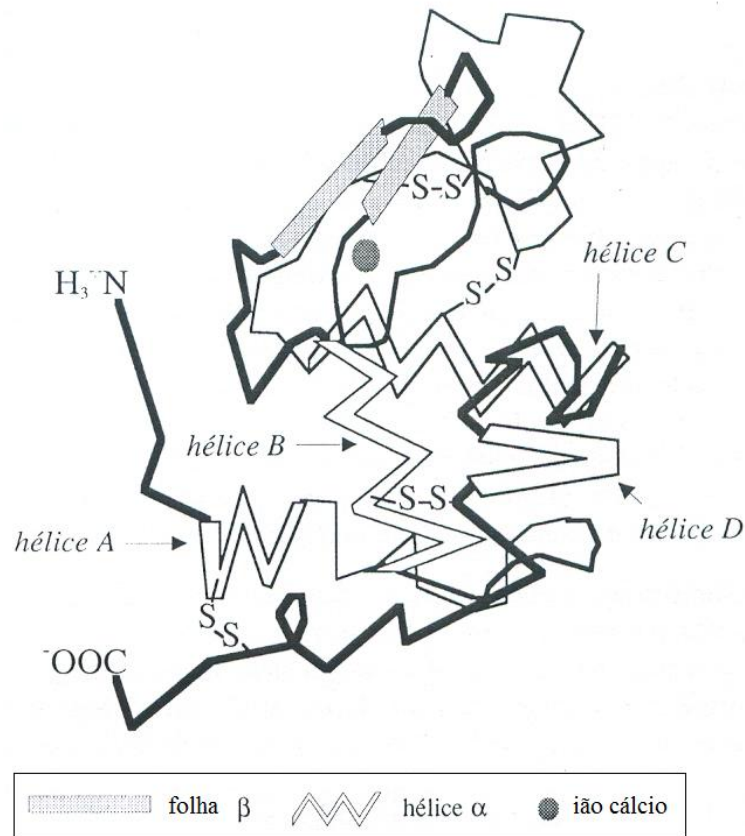


Figura 2.1.3.- Modelo da estrutura terciária da α -lactalbumina ((Cayot e Lorient, 1998).

A α -lactalbumina é a proteína sérica mais resistente à desnaturação térmica. A sua desnaturação térmica irreversível ocorre quando uma solução desta proteína é submetida a um aquecimento de 100°C, durante 10 minutos, a pH = 7, aumentando o número de oligómeros formados e o grau de polimerização com a duração do aquecimento (Chaplin e Lyster, 1986). Segundo Kinsella (1984) e Morr e Ha (1993), a ordem de desnaturação irreversível é a seguinte: imunoglobulina > albumina sérica bovina > β -lactoglobulina > α -lactalbumina. No entanto, este fenómeno é profundamente influenciado pelas condições do meio, em especial o pH, a força iónica e o teor em matéria seca (Liu e Sturtevant, 1996).

A variação do pH altera a estrutura desta proteína. Para valores de pH <5, a conformação desta proteína modifica-se, devido à perda do íon cálcio e protonação dos grupos carboxílicos (Miranda *et al.*, 1989). A proteína resultante, designada por apo- α -lactalbumina, é muito menos resistente à desnaturação por iões monovalentes em

concentração elevada (Berliner *et al.*, 1990), é mais sensível a desnaturações térmicas reversíveis, com formação de agregados mais pronunciada a temperaturas próximas dos 55°C (Xie *et al.*, 1993; Mulvihill, 1994) e também às hidrólises enzimáticas (Miranda *et al.*, 1989). Para valores de pH próximos do seu ponto isoelectrico (pI = 5), a mobilidade das cadeias laterais é a mais elevada, havendo uma maior aptidão para modificações estruturais, através da exposição dos grupos hidrófobos para a fase lipídica, de acordo com Closs (1990), citado em Cayot e Lorient (1998). A desnaturação térmica é assim mais importante a este pH, verificando-se que o aquecimento a uma temperatura de 90°C conduz rapidamente à precipitação desta proteína. Quando os valores de pH estão próximos da neutralidade ou são alcalinos e, no caso de não existirem grupos tióis na solução, os iões hidróxido atacam as pontes S-S, formando-se dihidroalanina, ácido sulfídrico e ácido cisteico, os quais contribuem para acelerar o processo de desnaturação da proteína (Cheftel e Lorient, 1982, citados em Cayot e Lorient, 1998).

Albumina sérica bovina

A albumina sérica é uma proteína de origem sanguínea, constituída por 582 resíduos de aminoácidos, em que um deles possui um grupo sulfidrílico (SH) livre e 17 pontes –S-S- intramoleculares (Alais, 1985; Cayot e Lorient, 1998; Walstra, 2001). A sua estrutura secundária é dominada pela presença maioritária de hélices α (entre 58 a 86%), possuindo apenas 4% de folhas β e pouco mais de 5% de curvatura β (Cayot e Lorient, 1998). A riqueza em hélices α , assim como o facto da sua estrutura ser aberta, podem explicar a sua tendência para a gelificação termotrópica (Cayot e Lorient, 1998). No espaço, esta proteína ocupa o volume de uma esfera (Cayot e Lorient, 1998). A sua principal função biológica é a de fixar e transportar ácidos gordos insolúveis, lípidos, vários metabolitos fisiológicos, ácidos biliares, hormonas, etc. (Alais, 1985; Cayot e Lorient, 1998; Walstra, 2001). É possível que a fixação de ácidos gordos tenha uma acção protectora contra desnaturações térmicas (Cayot e Lorient, 1998).

Imunoglobulinas

As imunoglobulinas são glicoproteínas, de origem sanguínea, cuja composição é bastante heterogénea, já que são sintetizadas por diferentes tipos de células secretoras (Cayot e Lorient, 1998; Walstra, 2001). Classificam-se se em cinco categorias: IgG1, IgG2, IgA e IgM e IgE (Cayot e Lorient, 1998; Walstra, 2001). Todas estas proteínas apresentam uma base estrutural comum, em forma de Y, constituída por quatro subunidades, duas cadeias leves e duas cadeias pesadas (Cayot e Lorient, 1998). A sua principal função biológica é a de imunização dos recém-nascidos, já que actuam como anticorpos (Walstra, 2001). As imunoglobulinas IgG e IgA inibem a acção de algumas bactérias ácido propiónicas (Walstra, 2001). As IgM são muito importantes, porque incluem um grupo de proteínas – as lacteninas L_1 e L_3 – que inibem o desenvolvimento de bactérias gram-positivas. Faz parte do grupo das IgM, pelo menos uma crioglobulina, que participa na floculação dos glóbulos de gordura, sobre os quais são “aglutinadas” bactérias, na película de nata que se forma, inibindo o seu crescimento. No entanto, estas aglutininas tornam-se inactivas por acção do calor e da homogeneização (Walstra, 2001).

No lactossoro, para além dos factores já citados que afectam o comportamento térmico das proteínas, também a coexistência de outras proteínas pode conduzir a alterações estruturais diferentes das anteriormente descritas para as soluções modelo (Morr *et Ha*, 1993; Kinsella, 1984). Uma vez que o comportamento térmico das proteínas no lactossoro ácido é diferente do observado no lactossoro doce (Morr *et Ha*, 1993) podem distinguir-se três zonas de pH (Hill, 1988), no que diz respeito aos efeitos dos tratamentos térmicos, as quais são: $\text{pH} < 4$; $4,0 \leq \text{pH} < 6,5$ e $\text{pH} \geq 6,5$. A precipitação térmica das proteínas do soro (a 95°C , durante 5 minutos) só ocorre para um $\text{pH} > 3,5$ (Bernal e Jelen, 1985). Todavia, a $\text{pH} < 3,5$, ocorre desnaturação da α -lactalbumina (devido em parte à perda do ião cálcio), da β -lactoglobulina e também da albumina sérica bovina, formando-se agregados solúveis (Cayot e Lorient, 1998). Segundo estes mesmos autores, a $\text{pH} = 2,5$, durante um aquecimento do lactossoro a 85°C , durante um período que variou entre 3,5 a 40 minutos, formaram-se agregados destas três proteínas, devido a reorganizações das suas estruturas secundárias e a

associações por interacções hidrofóbicas. Na zona de pH entre 4,0 e 6,5 formam-se agregados proteicos que precipitam, aumentando a quantidade de precipitado formado à medida que o pH se aproxima do ponto isoeléctrico da β -lactoglobulina e da α -lactalbumina (De Wit, 1981). O precipitado formado resulta da associação destas proteínas através de ligações iónicas e também interacções hidrofóbicas, por intervenção do catião Ca^{2+} (Hill, 1988). Todavia, na ausência de Ca^{2+} e a $\text{pH} < 6$ não ocorre qualquer precipitação, mesmo na vizinhança do pI (Patocka e Jelen, 1991), o que demonstra o importante papel deste ião na formação destes agregados. A $\text{pH} = 7,0$ e após um aquecimento a uma temperatura superior a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 30 minutos, formam-se copolímeros de β -lactoglobulina e de α -lactalbumina (Parris *et al.*, 1991). Hines e Foegeding (1993) observaram que a taxa de copolimerização da α -lactalbumina aumenta, a $\text{pH} = 7,0$, com a quantidade de β -lactoglobulina presente, após um aquecimento a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 180 minutos, facto este que revela a importância desta proteína na formação destes copolímeros, provavelmente devido à sua riqueza em folhas β hidrófobas, propícias a estas agregações. Parris *et al.* (1993) constataram que no lactossoro doce o aquecimento desde $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, num período entre 20 a cerca de 50 minutos, conduziu à formação de agregados solúveis de proteínas séricas, cuja quantidade aumentou com a temperatura. A uma temperatura de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ao fim de 30 minutos, não só as proteínas maioritárias do lactossoro, como também as imunoglobulinas e a albumina sérica bovina participam na composição destes agregados. O aquecimento de lactossoro desmineralizado, a $\text{pH} > 7$, conduz também à formação de copolímeros solúveis que associam as proteínas do lactossoro, podendo obter-se um gel, quando a concentração é elevada (Hill, 1988; Parris *et al.*, 1991; Parris *et al.*, 1993). Dumay e Cheftel (1989) observaram que o aquecimento (65 a $82\text{ }^{\circ}\text{C}$) de concentrados proteicos de lactossoro, durante 1 a 10 minutos e no intervalo de pH entre 7,7 e 9,2, conduziu à desnaturação da β -lactoglobulina, à diminuição da quantidade de α -lactalbumina e à formação de complexos solúveis através de ligações S-S, em simultâneo com trocas de pontes S-S. Desta forma, pode concluir-se que as interacções hidrofóbicas são mais determinantes na formação de agregados estáveis ou de redes proteicas que originam os géis, do que propriamente a formação de pontes S-S (Hines e Foegeding, 1993). O ambiente iónico também influencia a agregação térmica ou polimerização das proteínas do lactossoro, conforme anteriormente referido. O cálcio tem um papel fundamental na formação de agregados insolúveis em lactossoro aquecido

(Parris *et al.*, 1993), os quais incluem também as caseínas solúveis presentes. Esta propensão das caseínas para a agregação com as proteínas séricas, durante um aquecimento e na presença do ião cálcio, está provavelmente relacionada com a sua riqueza em aminoácidos fosfoserina (Parris *et al.*, 1991). Para além do cálcio, também a presença de sais monovalentes, como por exemplo o NaCl, facilita a agregação térmica das proteínas séricas, durante o seu aquecimento e a partir de pH entre 6,0 a 6,5. No entanto, os iões bivalentes têm ainda um papel mais importante, porque para além de facilitarem também as interacções hidrofóbicas, permitem o estabelecimento de pontes iónicas entre as proteínas (Xiong, 1992). Em condições ácidas (pH = 3,5), a presença de sal (NaCl, MgCl₂ ou CaCl₂) influencia pouco a solubilidade das proteínas do soro, durante um aquecimento (80 °C, 5 minutos), à concentração proteica de 1% (m/v), porque embora as proteínas se encontrem mais desnaturadas, os agregados formados são solúveis a este pH ácido, segundo Varunsatian *et al.* (1983), citado em Cayot e Lorient, (1998).

2.1.2. Lactose

A lactose é o hidrato de carbono (ou glúcido) que existe em maior concentração no lactossoro, situando-se o seu valor médio entre 45 a 50 g L⁻¹, para os lactossoros de vaca, de ovelha e cabra (Luquet, 1985; Walstra, 2001). Para além da lactose, podem encontrar-se ainda no lactossoro outros glúcidos neutros, como a glucose (70 mg L⁻¹) e a galactose (20 mg L⁻¹), vestígios de glúcidos azotados, como a N-acetilglucosamina e a N-acetilgalactosamina e ainda vestígios de glúcidos ácidos, como o ácido N-acetilneuramínico ou siálico (Luquet, 1985). Os glúcidos aparecem ainda associados, através de ligações covalentes, às proteínas, constituindo as glicoproteínas.

A lactose e alguns poli-holósidos encontram-se em solução, na forma livre ou combinada, enquanto que os glúcidos azotados e os ácidos estão sempre ligados aos glúcidos neutros e aos glúcidos neutros ou azotados, respectivamente (Alais, 1985).

A lactose é um di-holósido, pois resulta da reacção entre as oses D-galactopirranose e D-glucopirranose. Estas, existem em solução aquosa na forma de dois estereoisómeros α e β , o que faz com que a lactose também se apresente sob a forma

de dois anómeros, α e β , resultantes da reacção entre a α ou β -glucose com a β -galactose. No lactossoro existem naturalmente duas formas diferentes de lactose em equilíbrio de mutarrotação, a lactose α -mono-hidratada e a lactose β , cujas proporções podem variar em função das condições de temperatura e de pH (Luquet, 1985). As duas formas em equilíbrio apresentam propriedades físicas diferentes, em especial a solubilidade e o poder rotativo. A lactose α .H₂O é cerca de sete vezes menos solúvel e tem um poder rotativo mais elevado que o anómero lactose β anidra (Luquet, 1985). A lactose é um glúcido redutor, com um fraco poder adoçante, o qual é cerca de 0,3 vezes o poder adoçante da sacarose e aproximadamente dez vezes menos solúvel em água que esta (Luquet, 1985; Walstra, 2001). A sua baixa solubilidade pode condicionar a sua aplicação por exemplo na fabricação de alguns alimentos, como gelados e leite condensado, devido à facilidade com que cristaliza em concentrações elevadas (Yang e Silva, 1995). Outra das suas limitações é a intolerância manifestada por alguns indivíduos, em relação a este hidrato de carbono (Yang e Silva, 1995). No entanto, a hidrólise prévia da lactose por acção de β -galactosidase (ou lactase), permite obviar este problema (Luquet, 1985). No circuito alimentar, a lactose é um dos hidratos de carbono comuns mais estáveis, dado que as enzimas específicas que a hidrolisam são pouco abundantes ou pouco activas. No entanto, por acção microbiana é transformada em ácido láctico e outros ácidos alifáticos (Alais, 1985). De um ponto de vista biológico, a lactose constitui, quer para os seres humanos quer para um conjunto numeroso de animais, a única fonte de galactose, a qual é um dos componentes dos tecidos nervosos (Alais, 1985).

Sendo a lactose o principal componente do soro e também um dos principais responsáveis pelas elevadas cargas orgânicas presentes neste produto, (usualmente expressas em termos de carência química de oxigénio e carência bioquímica de oxigénio), a sua recuperação torna-se fundamental. No âmbito deste trabalho, a lactose foi recuperada através da nanofiltração dos permeados resultantes da ultrafiltração do soro.

2.1.3. Minerais

As substâncias minerais mais abundantes no soro lácteo são o potássio, o sódio, o cálcio, o magnésio, o cloro, o fósforo e o enxofre. Para além destes elementos, existem muitos outros em quantidades vestigiais. Os minerais podem aparecer na forma de iões livres, sais solúveis ou ligados a uma fase coloidal insolúvel (Alais, 1985; Walstra, 2001). No lactossoro, o sódio e o potássio encontram-se em solução, nas suas formas iónicas, podendo ainda apresentar-se na forma de cloretos de sódio e potássio, que não estão totalmente ionizados. No leite, uma pequena fracção (cerca de 5%) destes elementos está associada às micelas de caseína ou está incorporada no fosfato cálcico micelar (Alais, 1985; Walstra, 2001). O cálcio e o magnésio apresentam-se em solução, na forma de iões livres ou de sais, principalmente associados aos citratos e fosfatos (Alais, 1985; Marshall e Daufin, 1995; Walstra, 2001). Uma pequena parte do cálcio está associada às proteínas do soro, nomeadamente à α -lactalbumina e a lípidos (formas orgânicas), de acordo com Walstra (2001). O fósforo pode apresentar-se sob várias formas de fosfato (Alais, 1985; Marshall e Daufin, 1995; Walstra, 2001) ou ainda como fósforo orgânico solúvel, em compostos como ésteres fosfóricos, fosfolípidos, nucleótidos e complexos vitamínicos com riboflavina (Alais, 1985). Outros minerais existentes ainda em solução incluem cloretos, fosfatos, citratos, uma pequena parte de sulfatos (a maior parte do enxofre entra na composição das moléculas proteicas) e ainda vestígios de brometos, iodetos, fluoretos e nitratos. Os sais dissolvidos afectam várias propriedades do soro, entre as quais a estabilidade térmica das suas proteínas (Alais, 1985; Walstra, 2001), conforme já referido em 2.1.1. São muitos os elementos minerais que existem no soro, em concentrações vestigiais. De entre eles, há a distinguir entre os oligoelementos essenciais (Zn, Fe, Cu e Mn) e os oligoelementos tóxicos (Pb, Cd, Hg, As, etc) (Alais, 1985). Embora a sua distribuição pelas várias fracções do leite não seja ainda muito bem conhecida, parece que uma parte destes componentes está associada às proteínas do soro, como acontece por exemplo na lactoferrina, que contém ferro e na fosfatase alcalina, que contém zinco, estando a maior parte em solução. No leite, cerca de 10% do cobre e metade do ferro estão ligados à membrana do glóbulo de gordura, no leite, encontrando-se o zinco, elemento maioritário, predominantemente associado ao fosfato de cálcio coloidal (Walstra, 2001). De um ponto de vista industrial, o cobre é um dos elementos mais importantes devido à sua acção catalítica na autooxidação da matéria

gorda. O manganésio é importante no metabolismo de algumas bactérias lácticas, especialmente para a fermentação do citrato (Walstra, 2001).

2.1.4. Outros componentes

Ácidos orgânicos

A fracção correspondente aos ácidos orgânicos do soro é maioritariamente constituída pelo ácido cítrico, existindo ainda em quantidades muito pequenas outros ácidos orgânicos, tais como o ácido neuramínico, ácidos gordos livres, aminoácidos livres, ácidos alifáticos de baixo peso molecular (em especial os ácidos fórmico, acético e láctico) e ácidos cíclicos diversos (ácido hipúrico, o ácido orótico, etc.) (Alais, 1985).

Lípidos

O soro retém entre 6,3-12,4 % dos lípidos do leite (Monzón e Olano, 1977). Estes lípidos (principalmente fosfolípidos e os fosfatídeos) entram na composição das partículas lipoproteicas, as quais se encontram em estado de dispersão coloidal, sendo o seu diâmetro de cerca de 10 nm (Walstra, 2001). Para além destes lípidos, podem encontrar-se ainda no soro ácidos gordos livres, principalmente os de cadeia mais curta (entre C₄ e C₆), geralmente na sua forma ionizada (como sabões).

Gases dissolvidos

O soro contém gases dissolvidos, tais como oxigénio, azoto e dióxido de carbono. Uma parte do dióxido de carbono existe em equilíbrio com os bicarbonatos presentes (Alais, 1985).

Para além dos componentes anteriores, podem existir ainda no soro alguns contaminantes, provenientes de medicamentos administrados aos animais, da sua alimentação ou mesmo das operações da ordenha, limpeza e desinfecção. Algumas destas substâncias são, por exemplo, antibióticos, hidrocarbonetos clorados, herbicidas, fungicidas, micotoxinas, metais pesados, substâncias radioactivas, plastificantes, produtos de limpeza e desinfectantes, etc. As concentrações destas substâncias são, todavia, suficientemente baixas para porem em risco a saúde dos consumidores (Walstra, 2001).

2.2. Aplicações do soro lácteo

O interesse pelo aproveitamento do soro lácteo, através da separação dos seus principais componentes com vista a valorização deveu-se a diversos factores, nomeadamente ao reconhecimento das excelentes propriedades nutritivas, funcionais e biológicas das suas proteínas (Hambræus, 1984; Kinsella e Whitehead, 1989; Morr e Ha, 1993; Maubois e Léonil, 1989), as quais podem ainda ser usadas com fins terapêuticos, tais como antioxidantes e anti-hipertensivos, de protecção ao sistema cardiovascular, graças às suas propriedades redutoras, sequestrantes de radicais livres e inibidores da lipoxidação das lipoproteínas e artérias (Boumba *et al.*, 2001; Pihlanto-Leppälä, 2001; Sinha *et al.*, 2007). Outro dos factores determinantes foi ainda a necessidade de diminuir o impacto ambiental causado pela descarga de volumes elevados deste produto nos meios naturais e/ou nas estações de tratamento convencionais. Tipicamente, por cada 100 kg de leite produzem-se 10-20 kg de queijo, dependendo da sua variedade, e cerca de 80 a 90 kg de soro (Cheryan, 1998). Atendendo a que a produção mundial de queijo está a aumentar, isto significa que os volumes de soro produzidos serão cada vez mais elevados também (Cheryan, 1998).

Vários tipos de operações podem ser utilizadas para o processamento do lactossoro, consoante a aplicação final pretendida. As operações de concentração, como a evaporação, a osmose inversa e a nanofiltração, permitem a obtenção de lactossoro em

pó, potencialmente utilizado em alimentação animal. As operações de desmineralização, como a electrodialise, a nanofiltração, a osmose inversa e a cromatografia de troca iónica permitem a produção de lactossoro desmineralizado, o qual após evaporação para obtenção do pó, pode ser incorporado, por exemplo, na confecção de alimentos infantis. As operações de separação de proteínas, nomeadamente a troca iónica, a ultrafiltração e o tratamento térmico desnaturante conduzem, respectivamente, à produção de isolados de proteína do soro (IPL), concentrados de proteína de soro (CPL) e uma fracção designada por “lactalbumina”, a qual pode ser obtida após um tratamento térmico intensivo do lactossoro, a 90°C, durante 10 minutos e a pH=2,5 (Daufin *et al.*, 1998). As operações de fraccionamento de proteínas, como a cromatografia de troca iónica, a precipitação fraccionada e o uso de processos combinados, como por exemplo uma precipitação selectiva, seguida de uma separação por membranas, permitem separar as várias proteínas do lactossoro, nomeadamente, a lactoferrina, a lactoperoxidase, a β -lactoglobulina e a α -lactalbumina (Daufin *et al.*, 1998; Perraudin, 1991; Lentsch *et al.*, 1993; Pearce, 1992). Estas proteínas podem ter aplicações em áreas diversas, como na medicina, na indústria alimentar, na indústria farmacêutica, etc.

De entre os processos referidos, a utilização de tecnologias de membranas tem-se tornado cada vez mais atraente no processamento do soro, dado que uma selecção apropriada da membrana pode simultaneamente fraccionar, purificar e concentrar as diversas fracções e/ou componentes do soro, permitindo assim a sua valorização e reduzindo o impacto ambiental (Cheryan, 1998).

Uma grande variedade de produtos originados a partir do lactossoro têm sido extensivamente usados por várias indústrias, nomeadamente a alimentar (Horton, 1995; Daufin *et al.*, 1998; Walstra *et al.*, 2001; Zydney, 1998; Boumba *et al.*, 2001; Neville, 2006). A Food and Drug Administration (FDA) atribuiu, em 1984, o estatuto de GRAS (Generally Recognized As Safe) a produtos obtidos a partir do soro, assim como aos processos tecnológicos envolvidos na sua produção (Jelen, 1992). Alguns dos produtos com este estatuto são: soro líquido, soro com baixo teor em lactose, soro desmineralizado, concentrados e isolados proteicos de soro e concentrados minerais de soro (<http://dairyglobalnutrition.org/AboutUs/editorialdetail.cfm?ItemNumber=92470>, acedido em 9/1/2010).

2.2.1. Soro líquido

O soro líquido produzido pode ser aproveitado para o fabrico de requeijão ou de bebidas de soro, produtos de elevado valor acrescentado. O fabrico de requeijão é bastante frequente em zonas de produção de queijo de ovelha, uma vez que o soro resultante pelo facto de ser mais rico em matérias azotadas e lípidos do que o soro bovino, conduz a maiores rendimentos na produção deste queijo de soro. Contudo, a facilidade de deterioração deste produto faz com que o seu consumo seja predominantemente local e, para além disso, o processo de coagulação térmica utilizado não conduz a um aproveitamento total do lactossoro, devido à produção simultânea de soroelho, conforme já referido no capítulo 1 desta tese. Em relação à produção de bebidas do soro, verifica-se que apenas alguns destes produtos têm impacto comercial, nomeadamente os sumos naturais de frutos, bebidas alcoólicas, como vinho e cerveja, e iogurtes líquidos (Jelen, 1992). Outras alternativas que têm sido utilizadas consistem na sua aplicação como adubante dos campos, como alimento para animais ou ainda, no caso de pequenas unidades industriais, a única solução economicamente viável é por vezes a sua descarga para tratamento em ETAR's municipais (Daufin *et al.*, 1998).

2.2.2. Soro em pó

As operações de concentração e secagem permitem a obtenção de lactossoro em pó, reduzindo deste modo os custos de transporte e armazenamento do soro, para além de permitirem uma melhor conservação da sua qualidade. O lactossoro em pó apresenta propriedades diferentes de acordo com a sua origem (ácido ou doce), o rigor do tratamento térmico a que foi previamente submetido, ou os pré-tratamentos que precederam a operação de secagem, como por exemplo, desmineralização, ultrafiltração, etc. De um modo geral, o produto comercializado tem a seguinte composição: 76% de lactose, 13% de proteínas, 10% de cinzas e 1% de lípidos (Huffman, 1996). No lactossoro doce em pó as proteínas encontram-se pouco desnaturadas, podendo este produto ser utilizado para reforçar a textura de alimentos cozinhados, tais como em carnes ou cereais. Os lactossoros desmineralizados são muito utilizados em dietética, em alimentação infantil, em produtos de confeitaria e pastelaria. Os lactossoros com

baixo teor em lactose são frequentemente utilizados em alimentação animal, em virtude do seu elevado teor em minerais e da elevada taxa de desnaturação das suas proteínas (Cayot e Lorient, 1998).

2.2.3. Concentrados e isolados proteicos de lactossoro e suas propriedades

Os concentrados proteicos de lactossoro (CPL) são normalmente produzidos industrialmente com um grau de pureza entre 35%-95% (proteína/extracto seco), por ultrafiltração combinada com um pré-tratamento de clarificação/delipidação. Os concentrados proteicos de pureza mais elevada (entre 90 a 95%) designam-se por isolados de proteína de lactossoro (IPL) e preparam-se principalmente por cromatografia de troca iónica (Daufin *et al.*, 1998). Os concentrados proteicos têm um valor comercial que é cerca de 3-10 vezes superior ao do soro em pó (Mangino, 1992), não só devido ao seu valor nutritivo, como também às suas excelentes propriedades funcionais, como solubilidade numa ampla gama de pH, boa capacidade de retenção de água, de formação de géis, emulsões e espumas, podendo também melhorar propriedades reológicas (Maubois e Ollivier, 1997).

As estruturas tridimensionais das proteínas do soro são responsáveis pela sua conformação e funcionalidade. Vários factores externos influenciam também as propriedades funcionais dos concentrados, nomeadamente a concentração de proteína, o seu estado (nativo, desnaturado), o pH, a força iónica, tratamentos térmicos e de pré-aquecimento e a presença de lípidos (Cayot e Lorient, 1998).

Na indústria alimentar, os concentrados e isolados proteicos de lactossoro podem ser utilizados como aditivos em alimentos cozinhados, em produtos da indústria de lacticínios, em carnes, bebidas e alimentos infantis (Zydney, 1998). A incorporação de concentrados proteicos de lactossoro no fabrico de queijo permite aumentar o rendimento da sua produção (Maubois e Ollivier, 1997). Na tabela 2.2.1. indicam-se algumas das possíveis aplicações destes concentrados em função do seu grau de pureza (% p/p de proteína, expressa em base seca). A utilização destes concentrados por desportistas e pessoas fisicamente activas, que necessitam de uma maior quantidade de proteínas relativamente a indivíduos sedentários, tem vindo a ser intensificada. Vários

estudos têm demonstrado os seus efeitos benéficos, quer através do favorecimento do anabolismo muscular, devido ao seu elevado teor em aminoácidos essenciais de cadeia ramificada (Van Loon *et al.*, 2000; Há e Zame, 2003; Haraguchi *et al.*, 2006), quer através da redução da gordura corporal, por mecanismos associados ao cálcio e também devido à presença de concentrações elevadas de aminoácidos de cadeia ramificada (Haraguchi *et al.*, 2006). Por outro lado, como apresentam um teor de gordura menor que 2% e baixo conteúdo em lactose podem ser usados como fonte de cálcio, em substituição do leite, em pessoas intolerantes à lactose (Haraguchi *et al.*, 2006).

Tabela 2.2.1. - Potencial utilização de concentrados proteicos de lactossoro, em função do seu grau de pureza (Daufin et al, 1998)

Pureza (%)	Base farinada	Base açucarada	Carne e peixe	Sopas e molhos	Sobremesas	Bebidas	Preparações dietéticas
15-30		Chocolate					Leites maternos
30-45			Hamburguer, pâté, carnes cozinhadas				
35 (a temperatura elevada)	Biscoitos, pão, bolos	Caramelo	Estabilidade após descongelação	Estabilidade após descongelação			

Tabela 2.2.1.(cont.) Potencial utilização de concentrados proteicos de lactossoro, em função do seu grau de pureza (Daufin et al, 1998)

Pureza (%)	Base farinada	Base açucarada	Carne e peixe	Sopas e molhos	Sobremesas	Bebidas	Preparações dietéticas
45-60	Filhozes,	Fundente					Formulações infantis
60-80	Massas			Molhos, cremes, maioneses		Dietéticos, fórmulas para o esforço	
75-80 (capacidade gelificante)					Geleias, espumas		
90-95 (delipidado)		Merengues				Bebidas doces em particular ácidas	Regimes anti- alérgicos

Algumas das propriedades funcionais mais importantes destes concentrados proteicos são indicadas seguidamente.

Solubilidade

As proteínas do soro, no seu estado nativo, têm uma elevada solubilidade numa ampla faixa de pH, excepto na vizinhança do ponto isoeléctrico ($\text{pH} = 5$), onde ela atinge um mínimo. Em termos globais, a solubilidade dos concentrados de proteínas séricas, de $\text{pH} = 1$ até 4 e de $\text{pH} = 6$ até 8, situa-se à volta de 95% (Cayot e Lorient, 1998). Devido a esta alta solubilidade são utilizadas na formulação de vários alimentos, por exemplo em bebidas, servindo para lhes conferir maior viscosidade e turbidez, ou funcionando apenas como suplementos nutritivos (Harris, 1990; Huffman, 1996).

Emulsificação

As proteínas do soro, pelo facto de conterem grupos hidrofóbicos e hidrofílicos em cada molécula, apresentam uma excelente actividade superficial e propriedades estabilizadoras de emulsões, sendo por isso usadas como agentes emulsificantes (Mangino, 1992; Huffman, 1996). São amplamente utilizadas na formulação de bebidas e outros produtos nutritivos de uso médio.

Capacidade de adsorção de água

A elevada solubilidade dos concentrados proteicos faz com que estes não tenham uma grande capacidade de adsorção de água. As suas aplicações como retentores de água e espessantes estão limitadas a alimentos que estejam sujeitos a um tratamento térmico durante o seu processamento, como pastas de carne, sopas e bolos, entre outros (Mangino, 1992). Os tratamentos térmicos provocam a desnaturação nas proteínas, aumentando deste modo a sua capacidade de retenção de água e também a sua viscosidade (Huffman, 1996).

Gelificação

Concentrados proteicos de lactossoro podem ser utilizados para a produção de géis termotrópicos (Grindberg *et al.*, 1992). Dois tipos de géis são obtidos por este processo: um gel branco, doce, com o aspecto do coágulo do leite e propenso à sinérese, formado a partir de lactossoro a pH neutro, com os concentrados de proteínas não desnaturadas e um gel translúcido, firme, com o aspecto de um gel de gelatina e com fortes capacidades de retenção de água, formado a partir de isolados de proteínas de lactossoro em meio neutro ou alcalino (Bottomley *et al.*, 1990). Estes géis podem ser incorporados em alimentos para aumentar a capacidade de retenção de água e provocar alterações na sua textura, como elasticidade, dureza e coesividade (Huffman, 1996).

Formação de espumas

A capacidade espumante das proteínas do soro aumenta também com o tratamento térmico, devido à sua desnaturação. A estabilidade da espuma formada depende de vários factores, como o tipo de proteína, a sua concentração, o grau de desnaturação, pH, concentração de lípidos, de hidratos de carbono e cinzas de cálcio e de outros iões (Harper e Lee, 1998; Huffman, 1996). A formação de espumas é uma propriedade desejável em produtos como os merengues e os gelados (Mangino, 1992; Huffman, 1996).

2.2.4. Concentrados de lactose

Uma valorização completa do lactossoro deverá, necessariamente, envolver a recuperação da lactose, uma vez que este componente, para além de poder ter também diversas aplicações industriais, é o principal responsável pelos elevados valores de CQO e CBO deste produto. A lactose é produzida a partir do soro inteiro ou do permeado do soro obtido por ultrafiltração, o qual é concentrado por evaporação (ou em combinação com osmose inversa e evaporação), cristalizado, decantado (para separação dos cristais), purificado e seco. Antes da etapa de evaporação, o cálcio é precipitado para aproveitamento como suplemento nutritivo e, simultaneamente, para aumentar o rendimento na produção de lactose (http://www.niroinc.com/drying_dairy_food/Niro_lactose_production_process.asp, acedido em 9/1/09). Na produção de lactose com qualidade farmacêutica, a operação de concentração deve ser realizada até que o teor de matéria seca atinja 60% e, para além disso, as etapas de purificação, cristalização e separação dos cristais são repetidas até que o concentrado final contenha 92% de matéria seca, o qual só então é seco para poder ser utilizado (<http://www.lactose.com/production/production.html>, acedido em 11/1/09). A Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) desenvolveu um método para a produção comercial de lactose com qualidade farmacêutica, o qual integra as operações: troca iónica, nanofiltração, cromatografia e cristalização, permitindo não só a obtenção de lactose de pureza elevada, como também

minerais e sais de cálcio, a partir do soro (<http://www.in-pharmatechnologist.com/Materials-Formulation/A-new-whey-for-pharma-grade-lactose>, acedido em 11/1/09). Guu *et* Zall (2006) verificaram que a aplicação da nanofiltração a permeados de soro doce e leite magro permitia aumentar a produção de cristais de lactose em cerca de 10% e 8%, respectivamente, para um factor de concentração de 3,0. Segundo estes autores, este comportamento deveu-se à desmineralização parcial do permeado, especialmente em termos dos iões monovalentes sódio e potássio, o que suscita o interesse pela integração de membranas de nanofiltração nas plantas de produção de lactose, a nível industrial. A lactose é utilizada por várias indústrias, em particular, as indústrias alimentar, farmacêutica e de fermentação. Na tabela 2.2.2.. apresentam-se algumas das aplicações da lactose, nestas indústrias. De um modo geral, a sua utilização em leites ou derivados de lacticínios é quase sempre acompanhada da sua hidrólise total ou parcial, pelos motivos já expostos anteriormente.

Tabela 2.2.2.. - Algumas aplicações da lactose e sua função

Aplicações da lactose	Exemplos	Função
Indústria alimentar	Panificação e pastelaria	Fornecimento de carga glucídica de fraco carácter açucarado; dá coloração acastanhada (favorece as reacções de Maillard); facilita a emulsificação.

Tabela 2.2.2.(cont.). Algumas aplicações da lactose e sua função

Aplicações da lactose	Exemplos	Função
	Laticínios	Redução da quantidade de açúcar adicionado, mantendo o sabor; diminuição do teor de aroma.
	- leites aromatizados e leites concentrados	
	-iogurtes	Redução do tempo de fermentação.
	-Queijos	Menor tempo de fabricação e melhoria do rendimento devido ao menor número de “finos”.
	-gelados	Vantagem económica, pois permite a substituição do leite pelo soro.
	Charcutaria	Substrato de culturas para os fermentos de maturação; acentua o aroma e melhora a dispersão dos condimentos; aumenta o tempo de conservação.
	Bebidas de fruta e instantâneas	Fins terapêuticos; menor sabor adocicado; acentua o aroma e melhora a dispersão.
	Sopas e molhos	Acentua o aroma; melhora a dispersão; aumenta o tempo de conservação.
		Aditivo alimentar

Indústria de fermentação	Produção de cerveja	Substrato de fermentação
	Alimentos para bebês	
	Produção de alimentos e de produtos químicos	
	Formulação de medicamentos	Excipiente; meios de fermentação.
Indústria farmacêutica		

Para além das suas aplicações nas indústrias anteriores, a lactose pode ainda ser utilizada para a obtenção de produtos químicos de valor acrescentado, como lactitol e sorbitol, glicóis (propileno glicol e etileno glicol) e glicerol, utilizados como substitutos do açúcar, anticongelantes ou em recipientes para alimentos (Elliot *et al.*, 2001). Outros produtos derivados da lactose com aplicações interessantes na indústria são, por exemplo, a lactulose, o ácido lactobiónico e galactooligosacáridos utilizados pela indústria farmacêutica, com fins terapêuticos, pela indústria alimentar, como aditivos, fontes de minerais ou ainda como suplementos nutricionais (Elliot *et al.*, 2001).

2.3. Ultrafiltração e nanofiltração do soro lácteo

A ultrafiltração do lactossoro foi a primeira aplicação desta tecnologia na indústria de laticínios, no início dos anos setenta (Maubois, 1986; Marshall e Harper, 1988), utilizada com sucesso na produção de concentrados proteicos de lactossoro (CPL) com diferentes graus de pureza (aproximadamente entre 35-95%), conforme o pré-tratamento e utilização (ou não) da diafiltração (Daufin e Merin, 1995).

No entanto, a ultrafiltração do lactossoro é limitada principalmente pela polarização de concentração e colmatção das membranas (Daufin e Merin, 1995; Cheryan, 1998). Estes fenómenos são responsáveis pela diminuição do fluxo de permeação, que se observa quer ao nível laboratorial, quer a nível industrial. Desta forma, a maior parte dos estudos publicados sobre este assunto são dirigidos à identificação dos principais colmatantes das membranas e métodos de determinação, ao controlo da polarização de concentração, assim como à forma de minimizar a intensidade destes fenómenos.

A nanofiltração tem vindo a desempenhar cada vez mais um importante papel na indústria de lacticínios, nomeadamente na valorização do lactossoro, uma vez que permite simultaneamente separar, concentrar e fazer uma desmineralização parcial e selectiva (Garem e Jeantet, 1995). Em comparação com a osmose inversa permite uma poupança de energia entre 20 a 45%, devido à utilização de pressões transmembranares mais baixas (Garem e Jeantet, 1995). Ao ser utilizada como uma alternativa à sequência evaporação (ou osmose inversa) e electrodiálise, para concentrar e desmineralizar o soro, permite uma redução dos custos energéticos, ambientais e totais (Van der Horst, 1995). Algumas aplicações da nanofiltração no processamento do soro, descritas em Kelly *et al.* (1992) são, por exemplo, as seguintes: concentração e desmineralização parcial dos permeados da UF do soro, antes do posterior processamento em lactose e derivados; conversão de soro “salgado” em soro normal, evitando problemas ambientais; pré-concentração e desmineralização parcial (até cerca de 50%) de soro doce ou como uma etapa preliminar em sequência com as operações de troca iónica ou electrodiálise para obter produtos 90% desmineralizados; conversão de soro ácido em soro “doce”, de baixo teor em cloretos, através da desmineralização parcial e concentração, o que permite a sua valorização; tratamento de salmouras de queijo, para reutilização; desmineralização parcial das águas-mãe da cristalização da lactose, as quais podem então vir a ser utilizadas em alimentação animal. Também, mais recentemente, a nanofiltração dos permeados da ultrafiltração tem sido aplicada na separação de péptidos bioactivos, presentes naturalmente no soro e/ou libertados pelas proteínas durante o processamento do queijo (Pouliot *et al.*, 1999, Pouliot *et al.*, 2000; Butylina *et al.*, 2006).

A eficiência da nanofiltração pode contudo ser afectada por perdas de lactose e compostos nitrogenados para o permeado, o que contribui para a diminuição da sua selectividade (Van der Horst, 1995; Gareem e Jeantet, 1995), ou ainda pelos fenómenos da polarização de concentração e colmatção das membranas, que contribuem para

diminuir a produtividade da operação (Garem e Jeantet, 1995), à semelhança do que acontece com a ultrafiltração. A perda de compostos nitrogenados e lactose no permeado depende de características da membrana, podendo também ser influenciada pelo pré-tratamento da alimentação e condições operatórias do processo (Van der Horst *et al.*, 1995; Alkhatim *et al.*, 1998). No que diz respeito às características da membrana, os parâmetros de maior importância são: diâmetro e comprimento do poro (ou espaço vazio, de acordo com autores como Nyström *et al.* (1995), Kosutic' *et al.* (2000) e Räsänen *et al.* (2002); material membranar e carga da membrana (Van der Horst *et al.*, 1995; Alkhatim *et al.*, 1998). A carga da membrana deve ser conhecida ao pH a que se realiza a filtração, de modo a evitar não só uma rápida colmatção, como também uma separação indesejável (Garem e Jeantet, 1995). Algumas características da alimentação e de operação que afectam a separação e são mais fáceis de controlar que as características da membrana são: força iónica, valência dos iões presentes, composição em sais, viscosidade e pH (Van der Horst *et al.*, 1995; Alkhatim *et al.*, 1998). As rejeições das espécies carregadas (iões) são principalmente determinadas pela sua densidade de carga, tamanho relativo dos iões em relação aos poros da membrana, geometria, polaridade, hidrofobicidade, carga superficial da membrana e efeitos de blindagem desta carga (Bellona *et al.*, 2004). Em soluções diluídas, a separação devida a interacções electrostáticas entre os iões e a membrana baseia-se no mecanismo de exclusão de Donnan, segundo o qual os co-iões (iões de carga idêntica à da membrana) são repelidos por esta, o que faz com que os contra-iões (iões de carga oposta à da membrana) sejam simultâneamente rejeitados, devido à necessidade de manter a electroneutralidade das soluções. Por outro lado, características químicas das soluções, nomeadamente o pH e a presença de iões bivalentes (como por exemplo o Ca^{2+} e o Mg^{2+}) têm também um efeito significativo na carga da membrana e nas características das moléculas em solução, afectando assim também as rejeições (Teixeira *et al.*, 2005). A influência do pH pode manifestar-se através da protonação ou desprotonação dos grupos funcionais da membrana e dos solutos em solução, o que irá afectar a carga da membrana e o tamanho dos poros (Teixeira *et al.*, 2005). A presença de iões bivalentes afecta a carga da membrana, conforme o observado por vários autores (Peeters *et al.*, 1999; Childress e Elimelech, 1996; Hagemeyer e Gimbel, 1999; Teixeira *et al.*, 2005). Quanto aos factores que afectam a produtividade, parece que a polarização de concentração (fenómeno reversível) parece dominar o comportamento desta operação durante a nanofiltração do soro, contribuindo entre cerca de 92-95% para a colmatção

total (Garem e Jeantet, 1995; Jeantet *et al.*, 2000). Eckner e Zottola (1993) verificaram que na nanofiltração de leite magro, o fenómeno da polarização de concentração e da colmatção irreversível contribuíam em cerca de 67-95% e 5-30%, respectivamente, para o declínio dos fluxos de permeação, dependendo do pH e da temperatura. Os fluxos de permeação cresciam entre 0,5-2,7% por cada °C de aumento de temperatura e diminuía cerca de 2,4% pelo decréscimo de 0,1 unidades de pH, entre pH 6,8 e 5,6.

2.3.1. Principais colmatantes das membranas durante a UF/NF de fluidos da indústria de lacticínios

Os principais componentes envolvidos na colmatção das membranas, durante o processamento de fluidos de lacticínios, são as proteínas e os minerais, em especial o cálcio e o fosfato (Marshall e Daufin, 1995; Jeantet *et al.*, 2000). Para além destes, outros componentes reconhecidos como colmatantes a longo prazo das membranas de UF, são resíduos provenientes de processamentos anteriores, tais como, partículas em suspensão (finos de caseína), matéria gorda residual (fosfolípidos), produtos resultantes da proteólise da caseína *k* (caseinomacropéptidos), enzimas (coalho ou quimosina), microrganismos (resultantes da cultura inicial) e caseínas solúveis (Pouliot e Jelen, 1995). Estes componentes podem ser adsorvidos à superfície das membranas, promover a formação de um gel na camada de polarização ou provocarem o bloqueamento dos poros (Pouliot e Jelen, 1995). No lactossoro bovino ácido, parece que uma das principais causas da colmatção está relacionada com um fragmento da caseína que permanece no lactossoro após a remoção da coalhada do queijo e que forma um complexo com a β -lactoglobulina e o cálcio (Merin e Cheryan, 1980). Por outro lado, no lactossoro doce, a α -lactalbumina parece ser a principal causadora do decréscimo dos fluxos de permeação na colmatção a curto prazo (“short therm”) e a β -lactoglobulina, na colmatção a longo prazo (“long therm”), segundo Merin e Cheryan (1980). Uma vez que as proteínas estão entre os principais colmatantes das membranas, vários ensaios experimentais foram realizados com soluções modelo de proteínas, no sentido de contribuírem para uma melhor compreensão e controlo deste fenómeno. Estes estudos envolveram a caracterização da superfície da membrana, antes e depois da

colmatção, quer através da determinação da permeabilidade da membrana à água pura, em simultâneo com a rejeição de oligossacáridos (Van der Horst, 1995), quer por recurso a vários tipos de métodos instrumentais de análise, como microscopia electrónica, dispersão de energia por raios-X, microscopia fotoeléctronica por raios-X, espectroscopia de infravermelhos e electro-osmose (Kim *et al.*, 1992; van der Berg *et al.*, 1987; Hanemaaijer *et al.* 1988; Hanemaaijer *et al.*, 1989; Nilsson, 1988; Sheldon *et al.* 1991). Hanemaaijer *et al.* (1988), Hanemaaijer *et al.* (1989), e Brink *et al.* (1993) determinaram também o diâmetro de poro característico de membranas de polissulfonas, com pesos moleculares de corte de 6, 20 e 50 kDa, antes e depois da UF com soluções modelo de β -Lactoglobulina e α -Lactalbumina, tendo observado em ambos os casos um estreitamento dos poros. A redução do tamanho do poro foi maior no caso da β -lactoglobulina, o que significa que a sua adsorção sobre este tipo de membrana é superior à da α -lactalbumina (Van der Horst, 1995). Taddéi *et al.* (1986; 1988; 1989), em ensaios de ultrafiltração realizados com lactossoro doce (inteiro e centrifugado), lactossoro doce clarificado (de acordo com o método de agregação termocálcica dos lípidos residuais (Fauquant *et al.* (1985) e ainda por adição de citrato de cálcio) e com uma solução de β -lactoglobulina (3,0 g L⁻¹), nos quais se utilizou um módulo tubular de membranas inorgânicas de óxido de zircónio concluíram que:

- (1) A camada de colmatção era principalmente constituída por proteínas e sais insolúveis, como fosfato de cálcio, aumentando a sua espessura com a concentração proteica.
- (2) Para além das proteínas e sais insolúveis, também matéria em suspensão presente no lactossoro inicial (como, por exemplo, finos de caseína) e lípidos faziam parte da camada de colmatção, sendo irreversivelmente adsorvidos e/ou formando depósitos sobre a membrana.
- (3) Todos os componentes do lactossoro, referidos em (1) e (2) estavam também envolvidos no fenómeno reversível da polarização de concentração.

Desta forma, segundo estes investigadores, a formação de uma camada de polarização, a adsorção de proteínas e a deposição de partículas por um mecanismo convectivo são os mecanismos dominantes na colmatção global das membranas de UF, por estas amostras. No lactossoro, todos estes mecanismos de colmatção podem

ocorrer em simultâneo, devido aos equilíbrios complexos existentes entre a sua parte mineral e proteica, assim como à possibilidade de ocorrência de inúmeras interações entre os vários componentes deste fluido e a própria membrana (Matthiasson, 1983; Fane *et al.*, 1983; Baklouti *et al.*, 1984; Daufin e Merin, 1995; Cheryan, 1998). No prosseguimento dos trabalhos de Taddéi *et al.* (1989), outros investigadores (Labbé *et al.* 1990), verificaram que a colmatção irreversível era cerca de 2 – 4 vezes superior à resistência da membrana e representava entre 20 – 50% da colmatção total da membrana. Através de técnicas espectroscópicas (IV e raios-X), eles comprovaram que as proteínas eram o maior colmatante das membranas, seguidas dos fosfatos, quer na forma de fosfato de cálcio, apatite e hidroxiapatite a pH = 6,9, quer na forma de hidrogenofosfato de sódio a pH = 5,6. Para os ensaios de UF realizados com o lactossoro inteiro, Labbé *et al.* (1990), observaram ainda que na camada de colmatção estavam também presentes lípidos e lactose, o que sugere que estes componentes possam também ter participado neste fenómeno, no caso deste fluido. O cálcio e o fosfato, para além de serem colmatantes das membranas quando precipitam na forma dos respectivos sais, influenciam também a natureza da colmatção proteica, potenciando interações proteína-proteína na camada de colmatção ou ainda interações proteína-membrana (Muller e Harper, 1979; Merin e Cheryan, 1980; Cheryan e Merin, 1981).

Na nanofiltração dos permeados resultantes da UF, como as proteínas são quase totalmente removidas durante esta última operação, não é de esperar que elas exerçam um papel determinante na colmatção da membrana de NF. No entanto, de acordo com Marshall e Daufin (1995), a remoção das proteínas por UF torna os permeados resultantes ainda mais vulneráveis à precipitação mineral, uma vez que as proteínas têm uma função estabilizadora do fosfato de cálcio em solução. A precipitação mineral depende principalmente do pH, temperatura e força iónica, sendo mais provável quando qualquer um destes factores é elevado (Marshall e Daufin, 1995). Kelly *et al.* (1992) observaram uma colmatção muito elevada causada pela precipitação de fosfato de cálcio quando o pH de soro caseínico ácido foi elevado acima do pH isoelectrico das proteínas do soro (5.2), tendo no entanto melhorado a permeação de iões Cl^- através da membrana. Kelly e Kelly (1995), durante a nanofiltração de soro, observaram uma colmatção muito mais severa quando a concentração de fosfato de cálcio excedia a saturação. Outros investigadores (Van Boxtel *et al.*, 1991) associaram o aumento do

índice de colmatação, ao crescimento da precipitação de fosfato de cálcio na superfície da membrana, devido à formação da camada de polarização. Desta forma, a prevenção da polarização de concentração passa necessariamente pelo controlo da precipitação mineral. A lactose e os pequenos compostos nitrogenados presentes como péptidos, aminoácidos e ureia têm uma contribuição minoritária na construção da camada de colmatação (Jeantet *et al.*, 2000).

2.3.2. Métodos preventivos da colmatação e polarização por concentração

De acordo com Goosen *et. al.* (2004), os principais métodos preventivos da colmatação incluem os procedimentos seguintes:

- (i) Pré-tratamento da alimentação;
- (ii) Optimização da hidrodinâmica nos canais de circulação da alimentação;
- (iii) Modificação da superfície das membranas/selecção adequada do material membranar;
- (iv) Controlo de parâmetros operatórios;
- (v) Escolha do sistema mais adequado.

Pré-tratamentos do lactossoro

A maioria da investigação desenvolvida na ultrafiltração do lactossoro focalizou-se na utilização de pré-tratamentos (Lee e Merson, 1976; Muller e Harper, 1979; Merin e Cheryan, 1980; Hiddink *et al.*, 1981; Fauquant *et al.*, 1985; Maubois *et al.*, 1987; Patocka e Jelen, 1987; Taddéi *et al.*, 1988; Rin *et al.*, 1990; Daufin *et al.*, 1993; Gésan *et al.*, 1993; Aimar *et al.*, 1994; Garem e Jeantet, 1995; Maubois e Ollivier, 1997; Hong e Elimelech, 1997). Maubois e Ollivier, (1997) descreveram um pré-tratamento

otimizado para o lactossoro com várias etapas: pré-concentração por UF até 25% do volume inicial; remoção de microrganismos por MF de 0.8 µm com um equipamento com pressão transmembranar uniforme (UTP); ajustamento da temperatura e pH=7.5 e separação do complexo lípido-fosfato de cálcio por MF de 0.1 µm, também com equipamento com UTP. De acordo com a sua composição e o destino final dos produtos a obter, o pré-tratamento mais adequado pode envolver várias operações, físicas e/ou químicas, de forma a minimizar a colmatção irreversível, a longo prazo. Os pré-tratamentos mais frequentes são apresentados na tabela 2.3.1.

Tabela 2.3.1.- Alguns pré-tratamentos do soro para minimizar a colmatção das membranas de UF (adaptado de Pouliot e Jelen, 1995).

Constituinte	Pré-tratamento físico	Pré-tratamento químico
Matérias em suspensão (finos de caseína)	Pré-filtração Centrifugação	
Proteínas	Pré-concentração por osmose inversa. Tratamento térmico	Ajustamento do pH Despolimerização da β -lactoglobulina
Sais (principalmente fosfato de cálcio)	Desmineralização (troca iónica, electrodialise, diafiltração) Tratamento térmico Concentração por evaporação	Solubilização, por diminuição do pH Adição de sequestrantes (EDTA, citrato de sódio) Precipitação Aumento da força iónica
Lípidos	Decantação; filtração, microfiltração, centrifugação.	Precipitação das lipoproteínas

Optimização da hidrodinâmica nos canais de circulação da alimentação

A utilização de espaçadores tem por objectivo otimizar as condições de circulação e a transferência de massa junto à membrana, diminuindo assim a probabilidade de se formarem camadas de concentração de polarização espessas, com a consequente diminuição dos fluxos de permeado (Goosen *et. al.*, 2004). Vários investigadores estudaram a influência de espaçadores de diferentes geometrias na disrupção da camada de polarização (Sablani *et. al.*, 2001; Geraldés *et. al.*, 2002; Madireddi *et. al.*, 1999; Costa *et. al.*, 1991).

Modificação da superfície das membranas/selecção adequada do material membranar

Uma das formas de diminuir a colmatção das membranas é a alteração das suas propriedades através do revestimento da sua superfície com polímeros preferencialmente não iónicos (dextran, etilenoglicóis, etc), os quais inibem interacções electrostáticas, hidrofóbicas ou a formação de pontes de hidrogénio ou, ainda, desenvolvendo membranas de natureza hidrofílica (Chen *et. al.*, 1992; Nyström, 1991; Higuchi *et. al.*, 1993; Van der Horst., 1995). Os estudos de adsorção realizados por Hanemaaijer *et al.* (1988), Hanemaaijer *et al.* (1989) e Brink *et al.* (1993) com proteínas do lactossoro, em vários tipos de superfícies (hidrofílicas e hidrofóbicas) permitiram concluir que a quantidade de proteína adsorvida era maior no caso das superfícies hidrofóbicas, devido ao carácter hidrofóbico das próprias proteínas. Tu *et. al.* (2001) mostraram que membranas com carga superficial negativa e maior hidrofilicidade são menos susceptíveis à colmatção, devido a menores interacções soluto-membrana. Outros autores provaram que membranas hidrofóbicas atraem uma camada de adsorção irreversível de maior espessura, do que membranas de natureza mais hidrofílica (Cherkasov *et al.*, 1995; Dal-Cin *et al.*, 1996).

Controlo de parâmetros operatórios

Um controlo adequado das variáveis experimentais que mais influenciam o processo pode contribuir também para a minimização dos efeitos de colmatção e, portanto, para a optimização do processo. Em relação à alimentação, as principais variáveis a controlar são: a pressão transmembranar, a velocidade de circulação tangencial, a temperatura, o pH e a concentração da alimentação (Cheryan, 1998). O aumento da pressão transmembranar conduz a um crescimento dos fluxos de permeação, embora esta variação possa não ser linear para soluções que contêm macromoléculas (por exemplo, proteínas), como no lactossoro. Quando a concentração de soluto atinge um valor limite (concentração de gel) na camada de polarização, o fluxo torna-se independente da pressão, sendo o processo a partir daí controlado pela transferência de massa. O crescimento da pressão para além de um valor limite (pressão crítica) pode mesmo resultar num abaixamento dos fluxos de permeação, devido à compressão das camadas de colmatção, conforme o observado por Kuo e Cheryan (1983) durante a ultrafiltração de lactossoro ácido. Em condições de turbulência elevada, ou seja, quando a velocidade de circulação é elevada, os depósitos formados na superfície da membrana tendem a ser arrastados, diminuindo assim a resistência hidráulica da camada de colmatção. No entanto, se a pressão transmembranar for demasiado elevada em relação à velocidade de permeação pode verificar-se exactamente o inverso (Cheryan, 1998). De facto, quando a pressão transmembranar é elevada, o movimento das partículas em direcção à membrana é muito mais rápido do que a sua remoção por cisalhamento, conduzindo a uma maior colmatção (Cheryan, 1998). A influência da temperatura manifesta-se, em geral, por um aumento dos fluxos de permeação com esta variável, devido à diminuição da viscosidade (prevista pela equação de Hagen-Poiseuille) e ao aumento da difusividade, de acordo com a equação de Wilke. No entanto, Cheryan (1998) observou durante a ultrafiltração do lactossoro uma diminuição dos fluxos de permeação, até temperaturas de 30°C, devido à diminuição da solubilidade do fosfato de cálcio. Por outro lado, a elevação da temperatura deve ser controlada, uma vez que ela pode conduzir ao aumento da adsorção proteica, no intervalo 30-60 °C (Cheryan, 1998), sendo ainda necessário ter-se em conta a temperatura de desnaturação das proteínas, assim como os limites de temperatura para as membranas, indicados pelos fabricantes.

O uso combinado de tratamentos térmicos com o ajuste do pH pode maximizar os fluxos de permeação, quer diminuindo a precipitação de sais de cálcio, quer devido à formação de espécies menos colmatantes para as membranas, as quais, no caso do lactossoro, podem ser por exemplo complexos caseína- β -lactoglobulina e/ou complexos de hidroxiapatite de cálcio (Marshall e Daufin, 1995; Cheryan, 1998). Em relação ao pH da alimentação, diversos investigadores (Daufin *et al.*, 1992; Fane *et al.*, 1983), verificaram que se obtêm fluxos de permeação mínimos ao pH isoelectrico das proteínas do soro, os quais todavia aumentam sempre que o pH é ajustado, quer acima quer abaixo do pH isoelectrico. Este comportamento é, em geral, atribuído quer a uma maior adsorção ou deposição das proteínas ao pH isoelectrico (Bowen e Hughes, 1990; Fane *et al.*, 1983), quer a alterações na porosidade da camada de proteína depositada (Marshall e Daufin, 1995). Hanemaaijer *et al.* (1988), Hanemaaijer *et al.* (1989) e Brink *et al.* (1993) nos estudos de adsorção que realizaram com proteínas do lactossoro, concluíram que o pH era a variável que mais influenciava este fenómeno. Estes investigadores observaram que a adsorção de α -lactalbumina, β -lactoglobulina e BSA (albumina sérica bovina), quer sobre sílica (hidrofílica), quer sobre polissulfona (hidrofóbica), era máxima a pH = 5, o que estava possivelmente relacionado com a estrutura mais compacta das moléculas de proteína no seu ponto isoelectrico (Van der Horst, 1995; Cheryan, 1998). No entanto, segundo (Cheryan, 1998), no lactossoro, a presença de sais (principalmente fosfatos de cálcio), cuja solubilidade diminui com o aumento do pH precipitando sobre a membrana, pode provocar uma diminuição dos fluxos de permeação, mesmo a pH mais elevado.

A fim de minimizar o efeito da concentração de soluto junto à membrana, utilizam-se normalmente estratégias que tendem a reduzir essa concentração, como por exemplo a utilização de promotores de turbulência (espaçadores) ou de membranas de superfície rugosa, conforme já referido. As estratégias mais usuais de controlo de colmatção na corrente de permeado incluem: circulação do permeado em sentido inverso (backwash); utilização de pressão transmembranar uniforme (sistema UTP); utilização de pressões elevadas na corrente de permeado (“permeate backpressure”); fornecimento da alimentação em jactos intermitentes; uso de fluxos pulsáteis quer nos canais da alimentação, quer nos do permeado e utilização de métodos eléctricos (Cheryan, 1998). De entre estes processos salienta-se o modo UTP, o qual tem sido usado na indústria de lacticínios com bastante sucesso. Este modo de funcionamento

consiste em fazer circular o permeado em co-corrente com o retentado (CPF), simulando uma pseudo-operação de “backwash”, mas de uma forma contínua, o que permite a obtenção de quedas de pressão idênticas para o retentado e permeado. Devido ao facto das pressões transmembranares serem uniformes e baixas, a colmatação é pequena e o fluxo bastante elevado. Segundo Cheryan (1998), o modo UTP/CPF, designado por bactofugação pela Alfa Laval, causou um impacto enorme na indústria de lacticínios, porque permitiu a obtenção de fluxos de permeação elevados (entre 700 a 1000 Lm^2h^{-1} na MF de leite inteiro), com rejeições bacterianas de 99%, sem que, no entanto, ocorressem alterações significativas na concentração dos outros componentes da amostra. Este processo, comercializado pela Alfa Laval a partir de 1989, permitiu a produção de derivados do leite mais estáveis pasteurizados e refrigerados (Cheryan, 1998). Outro tipo de metodologia utilizado para prevenir a colmatação é a aplicação de métodos eléctricos, os quais podem ser especialmente eficazes quando esta é devida a interações electrostáticas entre o soluto e a membrana (Cheryan, 1998).

Tipo de sistema (módulo)

Os métodos anteriormente apresentados assentam fundamentalmente na manipulação de um conjunto de variáveis associadas à circulação da alimentação e optimização da transferência de massa de forma a minimizar a polarização por concentração e a colmatação. Todavia, outro tipo de estratégia pode ser adoptada com o mesmo objectivo, tal como a concepção de módulos especiais nos quais a membrana se movimenta, tais como módulos rotatórios, comercializados nos anos oitenta (Cheryan, 1998), módulos vibratórios e módulos cujo canal de alimentação é curvo, com o objectivo de propiciar o desenvolvimento de vórtices de Dean.

Embora as metodologias indicadas controlem a intensidade dos fenómenos de polarização por concentração e colmatação, em sistemas com elevados fluxos de permeação (como é o caso de MF e UF) pode ser necessário operar, no início, em condições inferiores às óptimas, a fim de evitar problemas de colmatação a longo prazo. Desta forma, não só a operação deve ser realizada abaixo de um dado fluxo crítico ou acima de uma dada razão (tensão de cisalhamento/fluxo)_{crítica}, como é também muito importante que o arranque da instalação (start-up), seja efectuado lentamente, para evitar que as condições críticas sejam excedidas, mesmo que apenas momentaneamente

(Cheryan, 1998). O conceito de fluxo crítico tem estado associado a uma vasta discussão na literatura (Field *et al.*, 1995; Wu *et al.*, 1999; Gésan-Guiziou *et al.*, 1999a; Gésan-Guiziou *et al.*, 1999b; Gésan-Guiziou *et al.*, 2000; Grandison *et al.*, 2000; Cabassud *et al.*, 2001; Chan e Chen, 2001; Gésan-Guiziou *et al.*, 2002; Chan *et al.*, 2002; Howell *et al.*, 2002; Metsämuuronen *et al.*, 2002; Espinasse *et al.*, 2002; Vyas *et al.*, 2002; Youravong *et al.*, 2002; Le Clech *et al.*, 2003; Metsämuuronen e Nyström, 2005; Lisitsin *et al.*, 2005; Ning *et al.*, 2005; Bacchin *et al.*, 2006). Field *et al.* (1995) definiram fluxo crítico como o fluxo abaixo do qual não se observa um declínio dos fluxos de permeação com o tempo, distinguindo entre uma forma forte e uma forma fraca (figura 2.3.1.). A forma forte do fluxo crítico é o fluxo abaixo do qual a única resistência à transferência de massa é oferecida pela própria membrana e acima do qual outras resistências (reversíveis ou irreversíveis) ocorrem, coincidindo assim com o fluxo a partir do qual ocorre um desvio à linearidade na curva fluxo-pressão transmembranar. Na forma fraca do fluxo crítico, assume-se que existe logo no início uma colmatação muito rápida devida à adsorção de espécies sobre a superfície ou no interior dos poros, pelo que os fluxos de permeação são sempre inferiores aos fluxos de água pura. Neste caso, o fluxo crítico, ou seja, o fluxo a partir do qual ocorre um desvio à linearidade na curva fluxo-pressão transmembranar, permite a distinção entre os fenómenos de adsorção que não dependem da transferência de massa através da membrana e aqueles que estão associados à permeação através da membrana, quer sejam reversíveis ou não (Bacchin *et al.*, 2006).

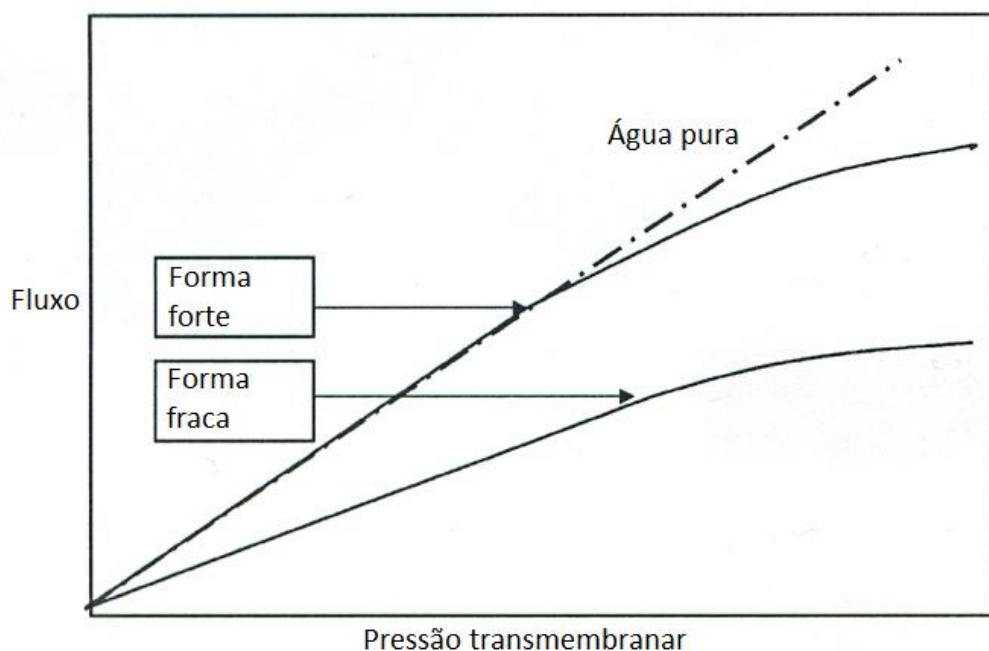


Figura 2.3.1. - Formas fraca e forte do fluxo crítico (Field, 1995)

Mais recentemente, Bacchin *et al.* (2006) introduziram os conceitos de fluxo crítico para a irreversibilidade e de fluxo sustentável. Segundo estes autores, o fluxo crítico para a irreversibilidade é aquele a partir do qual se formam multicamadas de depósitos irreversíveis sobre a membrana e abaixo do qual existe apenas uma camada de polarização, que pode coexistir ou não com uma camada de adsorção reversível. Desta forma, o fluxo crítico para a irreversibilidade permite a distinção entre as resistências reversíveis e irreversíveis à transferência de massa. O conceito de fluxo sustentável está relacionado com a minimização da colmatção. Desta forma, dependendo das condições hidrodinâmicas de circulação, da natureza da alimentação e do tempo do processo, define-se fluxo sustentável como aquele acima do qual a taxa de colmatção é insustentável. Este conceito é muito aplicado na filtração por membranas a nível industrial (Bacchin *et al.* , 2006). A aplicação de qualquer definição de fluxo crítico deve, no entanto, ser analisada em conjunto com todos os parâmetros intervenientes, ou seja, as condições críticas devem ser determinadas para cada sistema/amostra/condições experimentais.

Nesta tese, os procedimentos adoptados de forma a otimizar ambas as operações (UF do lactossoro e NF dos permeados) foram os seguintes:

- (i) Pré-tratamento da amostra.

- (ii) Selecção da membrana.
- (iii) Controlo das variáveis operatórias: pressão transmembranar, velocidade de circulação, temperatura e pH.

2.4. Mecanismos de transporte de massa

As operações controladas pela pressão (MF, UF, NF e OI) são realizadas em condições operatórias diversas e com membranas igualmente diferentes, conforme o descrito anteriormente (1.2 da Introdução). A transferência de massa, quer do solvente, quer dos solutos, através da membrana é fundamentalmente controlada pela estrutura da sua camada activa. No entanto, o processo de transferência de massa global depende não só das características da membrana, como também dos fenómenos de transporte que ocorrem na fase fluida da alimentação. Estes, variam com as características das espécies (tamanho, carga) e com as condições hidrodinâmicas usadas, como pressão transmembranar e velocidade de circulação. Segundo Israelachvili (1985), vários tipos de interacções soluto/soluto e soluto/membrana podem ocorrer durante o processo de transferência de massa, as quais afectam a estabilidade e o comportamento reológico das suspensões, assim como os fenómenos de adsorção:

- (i) Interacções electrostáticas, de natureza repulsiva, entre as duplas camadas de contra-íões das superfícies, que se aproximam, as quais se podem fazer sentir até distâncias da ordem dos 100 nm;
- (ii) Interacções atractivas de Van der Waals, as quais actuam a uma distância entre 10 - 20 nm;
- (iii) Repulsão estérica ou de Born, causada por forças repulsivas resultantes da sobreposição de orbitais electrónicas, as quais são muito elevadas a distâncias muito pequenas, inferiores a 0,5 nm;
- (iv) Interacções estruturais, resultantes da hidratação superficial das espécies, as quais causam a diminuição do valor da energia de atracção;
- (v) Interacções hidrofóbicas, as quais ocorrem quando a força iónica do meio é demasiado forte, fazendo-se então sentir o efeito das cargas eléctricas.

A eficiência destas operações de separação por membranas é expressa usualmente em termos de fluxos de permeação e coeficientes de rejeição aos componentes da alimentação. Os fluxos de permeado estão associados à produtividade, enquanto que os coeficientes de rejeição (ou retenção) medem a selectividade. Podem definir-se três tipos de coeficientes de rejeição: o coeficiente de rejeição observado ou aparente, que é determinado experimentalmente, o coeficiente de rejeição intrínseco e o coeficiente de rejeição real. O coeficiente de rejeição aparente (ou observado), R , definido de acordo com a equação [2.4.1.], depende da membrana, do soluto, da pressão transmembranar aplicada e das condições hidrodinâmicas do sistema.

$$R = 1 - \frac{C_{sp}}{C_{sb}} \quad [2.4.1.]$$

onde: C_{sp} é a concentração do soluto no permeado e C_{sb} , a concentração do soluto no concentrado (alimentação).

O coeficiente de rejeição intrínseco R^* , definido pela equação [2.4.2.], é função da membrana, do soluto e da pressão transmembranar aplicada.

$$R^* = 1 - \frac{C_{sp}}{C_{sm}} \quad [2.4.2.]$$

onde: C_{sp} é a concentração do soluto no permeado e C_{sm} , a concentração do soluto na camada de polarização adjacente à membrana, adiante definida.

O coeficiente de rejeição real só depende da membrana e do soluto e será definido na subsecção 2.4.1.3.

2.4.1. Transporte através da membrana

O mecanismo de permeação preferencial através de uma membrana ou a sua selectividade é devida não só a impedimentos estereoquímicos e difusivos, como também a outros tipos de interacções soluto/solvente/membrana, já referidos. Numa membrana de osmose inversa, o mecanismo principal de transporte é o difusivo, o qual é geralmente descrito pelo modelo da solução-difusão, proposto por Lonsdale *et al.* (1969). A selectividade de uma membrana de microfiltração é dominada por efeitos estereoquímicos, sendo o mecanismo principal de transporte o convectivo (Daufin *et al.*, 1998). O comportamento das membranas de ultrafiltração e nanofiltração é intermédio das anteriores, sendo em geral a sua selectividade devida a um mecanismo misto, com contribuição de efeitos estereoquímicos e difusivos (Afonso e Pinho, 1998; Daufin *et al.*, 1998; Afonso e Pinho, 2000). Em ultrafiltração, a selectividade é principalmente determinada por efeitos estereoquímicos, enquanto que em nanofiltração predominam os efeitos difusivos. Em ambos os casos, as interacções soluto/solvente/membrana, têm um papel de destaque (Afonso e Pinho, 1998; Daufin *et al.*, 1998; Afonso e Pinho, 2000). O transporte de massa nestas operações pode ser descrito por vários modelos:

- (i) Modelo da solução difusão, desenvolvido por autores como Lonsdale *et al.* (1969), Pinho *et al.* (1990);
- (ii) modelos baseados na Termodinâmica dos processos irreversíveis, desenvolvidos por diversos autores (Kedem e Katchalsky, 1958; Spiegler e Kedem, 1966; Sherwood *et al.*, 1967);
- (iii) modelo estereoquímico de permeação, proposto por Matsuura e Sourirajan (1981), mais tarde revisto por Deen (1987), Pinho *et al.* (1988), Rosa (1995) e Daufin *et al.* (1998).
- (iv) modelos baseados na equação de Nernst-Planck expandida (Rosa e Pinho, 1994; Van der Horst *et al.*, 1995; Bowen *et al.*, 1997; Bowen *et al.*, 1999; Geraldine et Afonso, 2007), os quais foram aplicados à nanofiltração de soluções de solutos neutros e soluções iónicas binárias e multiónicas.

2.4.1.1. Modelo da solução-difusão

No modelo da solução-difusão, o soluto e o solvente dissolvem-se à superfície da camada densa da membrana, difundindo-se independentemente através desta, sob a acção de um gradiente de potencial químico. O fluxo mássico difusivo dum soluto através da membrana, J_s , é expresso pela 1ª lei de Fick para a difusão:

$$J_s = -D_{sm} \frac{dC_{sm}(y)}{dy} \quad [2.4.3.]$$

onde: D_{sm} é o coeficiente de difusão do soluto na membrana e $\frac{dC_{sm}(y)}{dy}$ é o gradiente de concentração médio do soluto através da membrana.

Definindo coeficientes de partição do soluto, ϕ_a e ϕ_p , para relacionar as concentrações do soluto entre o interior da membrana (integradas ao longo da secção transversal do poro e variáveis ao longo do seu comprimento) e nas camadas fluidas imediatamente adjacentes, quer do lado da alimentação, quer do lado do permeado, de acordo com as equações:

$$\phi_a = \frac{C_{sma}}{C_{sa}} \quad [2.4.4.]$$

$$\phi_p = \frac{C_{smp}}{C_{sp}} \quad [2.4.5.]$$

onde: C_{sma} e C_{smp} representam a concentração média de soluto na membrana, junto da interface membrana/alimentação e junto da interface membrana/permeado; C_{sa} e C_{sp} são as concentrações de soluto nas camadas adjacentes, do lado da alimentação e do permeado, respectivamente.

e integrando a equação [2.4.3.] com as condições fronteira:

$$y = 0 \quad C_{sma} = \phi_a C_{sa} \quad [2.4.6.]$$

$$y = e \quad C_{smp} = \phi_p C_{sp} \quad [2.4.7.]$$

e considerando que os coeficientes de partição são independentes da concentração, $\phi_a = \phi_p = \phi$ (Seader e Henley, 1998) obtém-se, para o fluxo difusivo através da membrana, cuja espessura da camada densa é e :

$$J_s = \frac{D_{sm}\phi}{e} (C_{sa} - C_{sp}) \quad [2.4.8.]$$

Os coeficientes de partição dependem de propriedades estruturais da membrana, nomeadamente do tamanho do poro (ou espessura da camada densa) e da carga superficial, de propriedades idênticas do soluto e do transporte global do soluto (Daufin *et al.*, 1998).

2.4.1.2. Modelos derivados da Termodinâmica dos processos irreversíveis

Os modelos baseados na Termodinâmica dos processos irreversíveis envolvem a determinação de três parâmetros que caracterizam a membrana, os quais são a permeabilidade hidráulica (L_p), a permeabilidade osmótica ou permeabilidade do soluto (ω) e o coeficiente de reflexão (σ). Nesta abordagem, a membrana é considerada como uma “caixa negra”, não sendo necessário qualquer conhecimento sobre a sua estrutura, pelo que também não é possível conhecer os mecanismos de permeação do soluto através da membrana, sendo esta uma das suas principais limitações. Todavia,

estes modelos podem ser muito úteis por serem capazes de descrever claramente acoplamentos de forças motoras e/ou fluxos (Mulder, 1996). Assim, diversos investigadores aplicaram modelos termodinâmicos na previsão do comportamento de operações com membranas, como por exemplo Tsuru *et al.* (1991); Gupta (1992) e Cuartas-Uribe *et al.* (2007).

2.4.1.3. Modelo estereoquímico de permeação

O modelo estereoquímico de permeação considera que o transporte de massa através da membrana é devido a impedimentos de natureza estereoquímica e difusiva.

A aplicação deste modelo ao transporte de massa através da membrana é feita com base nos seguintes pressupostos [Deen (1987), Pinho *et al.* (1988), Rosa (1995), Daufin *et al.* (1998)]:

- (i) as soluções são muito diluídas e os solutos neutros, rígidos e esféricos pelo que se podem desprezar, em primeira aproximação, interações químicas soluto-soluto e soluto-membrana, sendo o transporte de massa através da membrana principalmente dominado por impedimentos estereoquímicos e forças hidrodinâmicas;
- (ii) o transporte de massa ocorre através de poros cilíndricos uniformemente distribuídos por toda a membrana, de comprimento igual à espessura da camada activa ;
- (iii) o comprimento do poro é muito superior ao seu raio, pelo que os perfis de velocidade no poro estão completamente desenvolvidos, podendo desprezarem-se as resistências à transferência de massa à entrada e à saída do poro.
- (iv) A membrana é apenas caracterizada por um raio de poro médio.

A utilização deste modelo às operações de UF/NF permite prever o comportamento das membranas e fazer parte da sua caracterização, através da determinação dum raio de poro médio (Rosa, 1995). Nesta secção, as equações de transporte apresentadas

baseiam-se nos trabalhos de revisão mais recente, efectuados por Rosa (1995) e Daufin *et al.*, (1998).

O transporte de massa através de uma membrana, associado ao solvente, ocorre por um mecanismo de convecção, sendo o fluxo volumétrico, J_w , descrito pela equação:

$$J_w = \frac{L_p}{\mu} * \Delta P \quad [2.4.9.]$$

onde : L_p (m) é a permeabilidade hidráulica intrínseca da membrana; μ (Pa.s) é a viscosidade da água e ΔP (Pa), a pressão aplicada.

No caso de soluções, o transporte de massa associado ao(s) soluto(s) pode ser realizado por convecção e difusão e depende de características morfológicas da membrana, nomeadamente do tamanho dos poros e distribuição de tamanhos de poros, assim como da sua carga superficial. De acordo com Daufin *et. al.* (1998), o fluxo mássico (ou molar) estacionário e isotérmico de um soluto através de um poro pode ser dado pela soma de dois termos de transporte, um difusivo e outro convectivo, desprezando quaisquer outras forças externas, de acordo com a equação seguinte:

$$\langle J_s \rangle = - K_D D_{sw} \left(\frac{dC_{sm}(y)}{dy} \right) + K_C v_p C_{sm}(y) \quad [2.4.10.]$$

onde:

- $C_{sm}(y)$ e $\langle J_s \rangle$ são, respectivamente, a concentração e fluxo médios radiais do soluto, ao longo do eixo do poro;
- $\frac{dC_{sm}(y)}{dy}$ é o gradiente de concentração médio do soluto através do poro.
- y é a distância do soluto à entrada do poro;

- D_{sw} é o coeficiente de difusão do soluto, a diluição infinita;
- v_p é a velocidade média de convecção no poro;
- K_D é um coeficiente de correcção que mede a influência das paredes do poro sobre a velocidade de difusão;
- K_C é um coeficiente correctivo que traduz a influência das forças de atrito das paredes sobre a velocidade de convecção do soluto no interior do poro e também a influência da presença de partículas sobre o deslocamento.

Os coeficientes K_C e K_D podem ser representados por expressões analíticas diferentes, conforme o tamanho e a forma dos poros e dos solutos. Para poros cilíndricos e partículas esféricas em posição axial, autores como Anderson e Quinn (1974), Bungay e Brenner (1973) e Brenner e Gaydos (1977) apresentaram expressões para o cálculo de K_C e K_D , consoante o valor de λ (razão entre o raio do soluto e o raio do poro) e assumindo que os solutos se posicionavam junto ao eixo do poro (aproximação centro-linha), conforme o trabalho de pesquisa efectuado por Rosa (1995). Recentemente, Dechadilok e Deen (2006) apresentaram novas expressões para a obtenção de K_C e K_D médios, ao longo de toda a secção transversal do poro, sem ser necessário recorrer à aproximação centro-linha, de acordo com as equações seguintes:

$$K_C = \frac{1 + 3.867\lambda - 1.907\lambda^2 - 0.834\lambda^3}{1 + 1.867\lambda - 0.741\lambda^2} \quad [2.4.11.]$$

$$K_D = \frac{H(\lambda)}{\phi} \quad [2.4.12.]$$

$$\text{com } H(\lambda) = 1 + \frac{9}{8}\lambda \ln \lambda - 1.56034\lambda + 0.528155\lambda^2 + 1.91521\lambda^3 - 2.81908\lambda^4 + 0.270788\lambda^5 + \\ + 1.10115\lambda^6 - 0.435933\lambda^7 \quad [2.4.13.]$$

Uma vez que a condição de continuidade de transporte do soluto no poro se pode escrever como $\frac{d\langle J_s \rangle}{dy} = 0$ e $v_p = \frac{J}{\epsilon}$, a integração da equação [2.4.10.] com as seguintes condições fronteira:

$$y=0 \quad C_{sm}(y)=C_{sma} \quad [2.4.14.]$$

$$y=e \quad C_{sm}(y)=C_{smp} \quad [2.4.15.]$$

conduz à equação:

$$\langle J_s \rangle = K_c \frac{J}{\varepsilon} \frac{\left[C_{smp} - C_{sma} \times \exp\left(\frac{J.e.K_c}{\varepsilon.D_{sw}.K_D}\right) \right]}{\left[1 - \exp\left(\frac{J.e.K_c}{\varepsilon.D_{sw}.K_D}\right) \right]} \quad [2.4.16.]$$

Na equação [2.4.16.], C_{sma} e C_{smp} representam as concentrações médias de soluto na membrana, junto da interface membrana/alimentação e junto da interface membrana/permeado. O agrupamento de variáveis do termo exponencial designa-se por número de Peclet do poro (Pe_{poro}):

$$Pe_{poro} = \frac{J.e.K_c}{\varepsilon D_{sw}.K_D} \quad [2.4.17.]$$

onde: e representa a espessura da camada activa (comprimento efectivo do poro) e ε é a porosidade da camada activa.

O número de Peclet do poro é adimensional e representa a razão entre a contribuição convectiva e difusiva do fluxo através do poro. Para regime laminar e um perfil de velocidades parabólico, a velocidade média de convecção através do poro, v_p , pode ser dada pela equação de Hagen-Poiseuille, ou seja:

$$v_p = \frac{J}{\varepsilon} = \frac{\Delta P r_p^2}{8 \mu e} \quad [2.4.18.]$$

Substituindo este resultado na equação [2.4.17.] obtém-se uma expressão para o número de Peclet em função do raio do poro e que dispensa o conhecimento do comprimento do poro, parâmetro de difícil determinação (Rosa, 1995):

$$Pe_{\text{poro}} = \frac{\Delta P r_p^2 K_C}{8 \mu D_{sw} K_D} \quad [2.4.19.]$$

Substituindo na equação [2.4.16.] o número de Peclet do poro e rearranjando obtém-se:

$$\langle J_s \rangle = K_C \frac{J}{\varepsilon} C_{sma} \frac{\left[1 - \frac{C_{smp}}{C_{sma}} e^{-Pe_{\text{poro}}} \right]}{\left[1 - e^{-Pe_{\text{poro}}} \right]} \quad [2.4.20.]$$

A equação [2.4.20.] permite associar o fluxo de soluto no poro com condições operatórias (velocidade média do solvente, J), propriedades físicas da membrana e do soluto (K_C , K_D , ε , D) e com as concentrações médias na membrana, junto à interface membrana/alimentação e membrana/permeado.

A concentração de soluto no poro varia principalmente na direcção radial devido à acção de impedimentos estereoquímicos e das interacções entre o soluto e a membrana.

Considerando os poros cilíndricos e os solutos neutros como esferas rígidas (pressupostos deste modelo), a distância máxima à qual uma partícula de raio r_s se pode aproximar da parede do poro de raio r_p é dada por $(r_p - r_s)$, devido ao efeito estereoquímico, conforme se pode observar na figura 2.4.1.

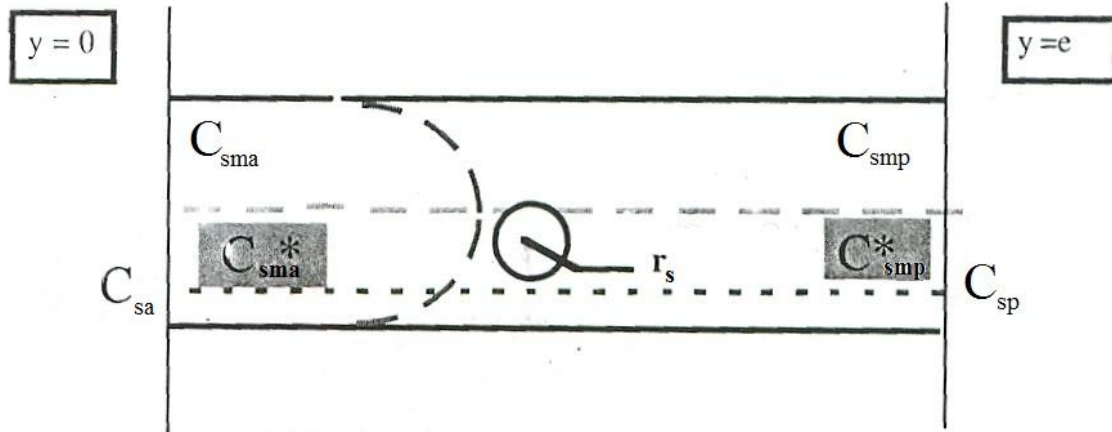


Figura 2.4.1. - Escoamento em estado estacionário de uma partícula esférica de raio r_s num poro cilíndrico de raio r_p (adaptado de Daufin *et. al.*, 1998)

Sendo λ a razão entre o tamanho do soluto e o tamanho do poro e definindo β como a distância radial reduzida ao eixo do poro, ou seja:

$$\lambda = \frac{r_s}{r_p} \quad [2.4.21.]$$

$$\beta = \frac{r}{r_p} \quad [2.4.22.]$$

e, tendo em consideração o efeito estereoquímico, a distância a partir da qual a concentração do soluto é estatisticamente nula é:

$$0 \leq r \leq r_p - r_s \Leftrightarrow 0 \leq \beta \leq 1 - \lambda \quad [2.4.23.]$$

Desta forma, as concentrações médias no interior do poro, C_{sma} e C_{smp} (equação [2.4.20.]), são obtidas a partir da integração das concentrações locais no interior do poro, C_{sma}^* e C_{smp}^* , com a restrição da distância máxima de aproximação soluto-parede do poro imposta pela equação [2.4.23.], de acordo com:

$$C_{sma} = 2 \int_0^{1-\lambda} C_{sma}^* \beta d\beta \quad [2.4.24.]$$

$$C_{smp} = 2 \int_0^{1-\lambda} C_{smp}^* \beta d\beta \quad [2.4.25.]$$

O perfil de concentração no poro pode ser descrito pela distribuição de Boltzmann, assumindo que as variações radial e axial são independentes e a dispersão de Taylor não é significativa, segundo Deen (1987) e Rosa (1995), ou seja:

$$C^* = f(y) e^{-E(\beta)/kT} \quad [2.4.26.]$$

sendo: $f(0) = C_{sa}$; $f(e) = C_{sp}$ e $E(\beta)$, o potencial de interacção soluto-membrana.

Considerando que só existem impedimentos estereoquímicos ao fluxo do soluto no poro, então o potencial de interacção é nulo e a integração das equações [2.4.24.] e [2.4.25.] permite escrever:

$$C_{sma} = C_{sa} (1 - \lambda)^2 \quad [2.4.27.]$$

$$C_{smp} = C_{sp} (1 - \lambda)^2 \quad [2.4.28.]$$

Comparando as equações de definição dos coeficientes de partição à entrada e saída do poro (equações [2.4.4.] e [2.4.5.] com as equações [2.4.27.] e [2.4.28.] pode verificar-se que:

$$\phi_a = \phi_p = \phi = (1 - \lambda)^2 \quad [2.4.29.]$$

Substituindo as equações [2.4.27.], [2.4.28.] e [2.4.29.] na equação [2.4.20.] e rearranjando, obtém-se:

$$\langle J_s \rangle = K_C \frac{J}{\varepsilon} \phi \frac{e^{Pe} C_{sa} - C_{sp}}{e^{Pe} - 1} \quad [2.4.30.]$$

De acordo com valores limites do número de Peclet calculados no poro, o perfil do fluxo do soluto pode ser simplificado, podendo ocorrer as duas situações extremas seguintes [Rosa (1995); Daufin (1998)]:

- (i) Se $Pe_{\text{poro}} \ll 1$, o transporte do soluto no poro é limitado pela difusão e a expressão [2.4.30.] é simplificada¹ para:

$$\langle J_s \rangle = \frac{K_D D_{sw} \phi}{e} (C_{sa} - C_{sp}) \quad [2.4.31.]$$

- (ii) Se $Pe_{\text{poro}} \gg 1$, o transporte de soluto através do poro é principalmente controlado pela convecção, pelo que simplificando² a equação [2.4.30.], se obtém para o fluxo médio no poro a expressão:

$$\langle J_s \rangle = K_C \frac{J}{\varepsilon} \phi C_{sa} \quad [2.4.32.]$$

1

₁ $Pe \ll 1 \Rightarrow e^{Pe} - 1 \approx Pe \therefore \langle J_s \rangle = K_C \frac{J}{\varepsilon} \phi \frac{C_{sa} - C_{sp}}{Pe}$, onde se substituiu a equação [2.4.17]

₂ $Pe \gg 1 \Rightarrow e^{-Pe} \rightarrow 0 \therefore \langle J_s \rangle = K_C \frac{J}{\varepsilon} \phi \frac{C_{sa} - C_{sp} e^{-Pe}}{1 - e^{-Pe}} = K_C \frac{J}{\varepsilon} \phi C_m$

Na tabela 2.4.1. apresentam-se limites aproximados de números de Peclet no poro, raios de poro correspondentes e mecanismos de transporte dominantes para as operações de nanofiltração, microfiltração e ultrafiltração.

Tabela 2.4.1. Limites aproximados de números de Peclet num poro, raios correspondentes, mecanismos e equações de transporte para as operações de nanofiltração, microfiltração e ultrafiltração (adaptado de Daufin *et. al.*, 1998).

Números de Péclét no poro	Raio do poro (nm)	Mecanismo de transporte dominante	Equação de transporte do soluto	Operação
$< 0,1$	< 10	Difusão. Neste caso a selectividade é fortemente dependente de interacções soluto/membrana.	$\langle J_s \rangle = \frac{K_D D_{sw} \phi}{e} \left(C_{sa} - C_{sp} \right) [2.4.31.]$	Nanofiltração (aproximadamente)
$0,5 < N_{pe} < 10$	$< 10 < r_p < 50$	Difusão e convecção. A selectividade depende de efeitos estereoquímicos e de interacções membrana-soluto.	$\langle J_s \rangle = \frac{K_C J \phi}{\varepsilon} \frac{e^{Pe} C_{sa} - C_{sp}}{e^{Pe} - 1} [2.4.30.]$	Ultrafiltração
> 10	> 50	Convecção. A selectividade é principalmente dominada por efeitos estereoquímicos, embora interacções membrana/soluto possam colmatar as membranas.	$\langle J_s \rangle = \frac{K_C J \phi}{\varepsilon} C_{sa} [2.4.32.]$	Microfiltração

A conjugação das equações anteriores com a aplicação dos conceitos de coeficientes de rejeição conduz a equações mais simples de utilizar para avaliar a selectividade das operações de separação por membranas, segundo Rosa (1995) e Daufin *et al.* (1998). Assim, o fluxo médio de soluto dentro do poro, $\langle J_s \rangle$, relaciona-se com o fluxo médio global através da porosidade da membrana através de (Rosa, 1995):

$$J_s = \varepsilon \langle J_s \rangle \quad [2.4.33]$$

Por outro lado, de acordo com o princípio da continuidade da transferência de massa, o fluxo médio global do soluto é dado pelo produto do fluxo médio global da solução pela concentração do soluto, ou seja:

$$J_s = J C_p \quad [2.4.34]$$

Desta forma, através das equações [2.4.30], [2.4.2.], [2.4.33] e [2.4.34] obtém-se:

$$R^* = \frac{[1 - \phi K_c][e^{Pe} - 1]}{e^{Pe} - [1 - \phi K_c]} \quad [2.4.35.]$$

Como se pode observar pela equação [2.4.35.], a rejeição intrínseca é função das propriedades da membrana e do soluto, assim como do fluxo. Quando o $Pe \gg 1$ ($Pe > 2$, segundo Bungay (1983) e Rosa (1995)) ou seja, em situações em que o mecanismo convectivo de transporte é o único a actuar, a rejeição intrínseca tende para um limite, a rejeição real R_∞ , assumindo então a equação [2.4.35] a forma seguinte:

$$R_\infty = [1 - \phi K_c] \quad [2.4.36]$$

A rejeição real é independente da difusão no poro, sendo apenas devida ao tamanho relativo do soluto em comparação com o diâmetro do poro da membrana, como o demonstra a sua dependência de K_c . O modelo estereoquímico de permeação apresenta no entanto algumas desvantagens associadas a afastamentos dos pressupostos básicos do modelo, apresentados inicialmente nesta secção (Rosa, 1995). Os desvios a este modelo podem dever-se a uma série de situações, nomeadamente à existência de outro tipo de interacções para além das estereoquímicas, como por exemplo de natureza eléctrica; efeitos de concentrações elevadas dos solutos junto à membrana, que podem induzir deformações nestes; a presença de poros não cilíndricos; o facto dos solutos serem deformáveis ou rígidos mas não esféricos e a ocorrência de dispersão axial (Rosa, 1995). Para adaptar o modelo a estas situações podem adoptar-se vários procedimentos tais como (Deen, 1987):

- (i) utilização de expressões de potenciais de interacção;
- (ii) introdução de perfis de concentração na camada de polarização adjacente à membrana;
- (i) uso de expressões adequadas a outras geometrias de poro e de soluto (s);
- (ii) avaliação das condições de deformação do soluto;
- (iii) introdução de perfis de concentração que incluam a dispersão de Taylor.

A introdução de expressões de potenciais de interacção torna a aplicação deste modelo difícil e morosa, uma vez que, para além destes potenciais variarem ao longo do poro, são também dependentes das formas deste e do soluto, existindo diversas equações para os exprimir (Daufin *et. al.*, 1998). Para além disso, no caso de soluções complexas, como o lactossoro, a coexistência de várias proteínas, sais e açúcares, com diferentes interacções com a membrana, tornaria ainda esta tarefa mais complexa.

Quanto à rigidez e esfericidade dos solutos de referência mais frequentemente usados em ultrafiltração, polietilenoglicóis e dextrans, existe alguma controvérsia entre vários autores em relação aos dextrans e ao facto destes solutos terem comportamentos de permeação muito diferentes dos das proteínas, mesmo para as proteínas globulares que são macrosolutos rígidos e esféricos (Rosa, 1995).

A possibilidade de ocorrerem deformações dos solutos é maior no caso da existência de elevadas concentrações destes junto à membrana, em simultâneo com elevados fluxos. Na ausência destas condições extremas, o modelo estereoquímico de permeação pode ser utilizado na descrição da transferência de massa em operações com membranas porosas.

No âmbito desta tese, este modelo, em simultâneo com um modelo de transferência de massa na fase adjacente à membrana, irá ser utilizado na caracterização das membranas de UF e NF (através da determinação dum raio médio de poro) e na detecção de interacções soluto/membrana.

2.4.1.4. Modelos baseados na equação de Nernst-Planck expandida

A maior parte da investigação desenvolvida no âmbito do transporte de massa de solutos com carga através de membranas de nanofiltração baseia-se na equação de Nernst-Planck expandida, a qual exprime o fluxo dum dado componente i (J_i) como a soma de três componentes, difusiva, convectiva e electrostática (ou migratória), de acordo com:

$$J_i = -K_{i,d} D_{sw} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i K_{i,d} D_{sw}}{RT} F \frac{d\phi}{dx} + K_{i,c} c_i v_p \quad [2.4.37.]$$

onde: $K_{i,d}$ e $K_{i,c}$ são, respectivamente, os factores de atrito difusivo e convectivo do ião i dentro do poro; dc_i/dx é o gradiente de concentração do ião i no interior do poro; $d\phi/dx$ é o gradiente de potencial eléctrico na direcção axial, igual para todos os iões; D_{sw} é o coeficiente de difusão no poro; c_i é a concentração do ião i dentro do poro; F , a constante de Faraday e v_p , o fluxo convectivo de soluto.

Na equação [2.4.37.], no 2º membro, o primeiro termo representa a contribuição difusiva, de acordo com a 1ª lei de Fick, o segundo termo a contribuição electrostática e o último, o fluxo convectivo. De entre os vários modelos baseados nesta equação, o modelo estereoquímico de permeação de Donnan, DSPM (Donnan Steric Pore Model), tem sido um dos mais utilizados. Este modelo, inspirado na teoria de Teorell-Meyer-Sievers foi inicialmente proposto por Bowen e Mukhtar (1996) e subsequentemente revisto por Bowen *et al.* (1997) e Bowen e Mohammad (1998). Neste modelo, considera-se que o fluxo volúmico através do poro é completamente desenvolvido, seguindo um perfil parabólico de Hagen-Poiseuille e que a partição do soluto nas interfaces é exclusivamente governada por impedimentos estereoquímicos e pelo equilíbrio de Donnan, sendo expressa pela equação (Deen *et al.* 1980):

$$\frac{\gamma_i c_i}{\gamma_i^0 C_i} = \varphi_i \exp \left(- \frac{z_i F}{RT} \Delta \Psi_D \right) \quad [2.4.38.]$$

onde: c_i e C_i representam as concentrações do ião i nas interfaces, alimentação/membrana (ou permeado/membrana), no interior e exterior desta, respectivamente; γ_i e γ_i^0 são os coeficientes de actividade, os quais são considerados unitários neste modelo, aproximação válida para soluções muito diluídas; φ_i é o coeficiente de partição estereoquímico que contabiliza o tamanho finito dos iões, regulando assim a entrada do soluto na membrana e expresso pela equação [2.4.29.], já anteriormente apresentada no modelo estereoquímico de permeação de solutos neutros; $\Delta \Psi_D$ é o potencial Donnan, ou seja, a diferença de potencial entre um ponto no interior da membrana (na interface) e em cada uma das soluções que a contacta.

Para além das equações [2.4.37.] e [2.4.38.], há ainda que garantir a electroneutralidade no interior da membrana e nas soluções adjacentes, expressas pelas equações:

$$C_X + \sum_{i=1}^{N_C} z_i c_i = 0 \quad [2.4.39.]$$

$$\sum_{i=1}^{N_C} z_i C_i = 0 \quad [2.4.40.]$$

As equações [2.4.37.], [2.4.38.], [2.4.39.] e [2.4.40.] são as equações fundamentais do modelo. Na sua versão original, o DSPM tem três parâmetros ajustáveis, designadamente o raio médio do poro, r_p , a razão espessura efectiva da membrana/porosidade, $\Delta x / A_k$ e a densidade de carga efectiva, C_X , constante através da membrana. Mais recentemente, Bowen e Welfoot (2002), ao incluírem a dependência do potencial químico da pressão (e volume parcial molar) e a viscosidade do solvente no poro, simplificaram o modelo inicial, conseguindo descrever a eficiência das membranas de NF através da determinação de apenas dois parâmetros ajustáveis, nomeadamente o raio do poro e a densidade de carga. Todavia, embora os resultados obtidos pelo DSPM tenham sido bastante satisfatórios em diversas situações, como no caso da nanofiltração de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄), o mesmo não acontece com a previsão das retenções de contra-íons bivalentes, como por exemplo para o cloreto de cálcio (CaCl₂), de acordo com Vezzani e Bandini (2002). Aquelas limitações levaram à introdução de melhoramentos e/ou variações deste modelo centradas na descrição da partição do soluto nas interfaces membrana/soluções. Desta forma, mais recentemente, Bandini e Vezzani (2003) acrescentaram mais uma contribuição nas equações da partição, a exclusão dieléctrica. Esta, é uma consequência da redução da constante dieléctrica no poro, ε_p , em relação ao seu valor em solução ε_b , a qual causa uma barreira de energia à solvatação dos iões, $\Delta \omega_i$ e, portanto, um aumento da rejeição dos sais. Esta variante é habitualmente designada por DSPM&DE (Donnan Steric Pore Model & Dielectric Exclusion). Desta forma, no modelo DSPM&DE adiciona-se um novo termo à equação [2.4.38.], correspondente à energia de solvatação, a qual é definida através do modelo de Born:

$$\Delta \omega_i = \frac{z_i^2 e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) \quad [2.4.41.]$$

onde: e_0 é a carga do electrão; ε_0 , a permitividade do vácuo e r_s , o raio de Stokes.

Alguns melhoramentos deste modelo foram ainda realizados por Szymczyk e Fievet (2005), os quais consideraram a exclusão dieléctrica como sendo devida à interacção dos iões com as chamadas “forças imagem”, que se podem desenvolver em interfaces de diferentes constantes dieléctricas. Em qualquer dos casos, as equações fundamentais do transporte de massa são de resolução complexa e por isso objecto de estudo por parte de autores como Tsuru *et al.*, (1991) e Geraldés e Alves (2008). Estes últimos autores desenvolveram um programa computacional, designado por Nanofiltran, que utiliza o modelo DSPM&DE.

Uma vez que o transporte de massa através de membranas porosas envolve necessariamente o transporte através da membrana e também nas interfaces membrana-solução, na próxima secção serão apresentados os modelos de transferência de massa mais utilizados em interfaces.

2.4.2. Fenómenos de transporte na fase adjacente à membrana

Na interface membrana-solução, as espécies que compõem a alimentação estão sujeitas a diversos tipos de interacções com a membrana, assim como a vários fenómenos de transferência, cuja intensidade depende das características físico-químicas dessas espécies, de características morfológicas da membrana e sobretudo das condições de operação, nomeadamente da hidrodinâmica de circulação. Os fenómenos de transporte incluem os associados à convecção tangencial, à convecção perpendicular à membrana e à difusão. A força motriz (pressão transmembranar) aplicada na direcção perpendicular à membrana dá origem à convecção forçada do fluido em direcção a esta (convecção normal), e tem como consequência o desenvolvimento, na camada limite laminar adjacente à membrana, dum perfil transversal de concentrações do soluto rejeitado pela membrana (polarização por concentração). Isto é devido ao facto do transporte de soluto da interface membrana/fluido para o seio da alimentação apenas ocorrer por difusão na camada limite laminar de espessura δ . Como consequência, o

fluxo de permeação de uma mistura é inferior ao fluxo de solvente puro, nas mesmas condições operatórias, devido à introdução desta resistência de polarização por concentração. A existência destes fenómenos de transporte e dos vários tipos de interacções, já referidos 2.4., tornam a modelação do fluxo de permeação em função de parâmetros operatórios (velocidade de circulação e pressão transmembranar) e propriedades físicas muito difícil. Estes fenómenos podem classificar-se, de um modo geral, como reversíveis ou irreversíveis, fazendo parte dos primeiros a polarização por concentração e, dos segundos, a colmatagem.

2.4.2.1. Modelo do filme

Um balanço de massa em estado estacionário a um soluto s num elemento diferencial de volume situado na camada limite laminar adjacente à membrana de espessura δ , conduz a:

$$J_v C_s + D_{sw} \frac{dC_s}{dy} = J_v C_{sp} \quad [2.4.42.]$$

onde: J_v é o fluxo volumétrico de permeado, C_s é a concentração do soluto s , D_{sw} é a difusividade molecular deste soluto, dC_s/dy é o gradiente de concentração e C_{sp} é a concentração de soluto no permeado.

Na equação [2.4.42.], o termo $J_v C_s$ representa a contribuição do fluxo transversal de soluto e o segundo termo é referente ao fluxo difusivo. No segundo membro, o termo $J_v C_{sp}$ representa o fluxo de permeado do soluto. Na figura 2.4.2. apresenta-se o perfil de concentrações em estado estacionário, na fase adjacente à membrana.

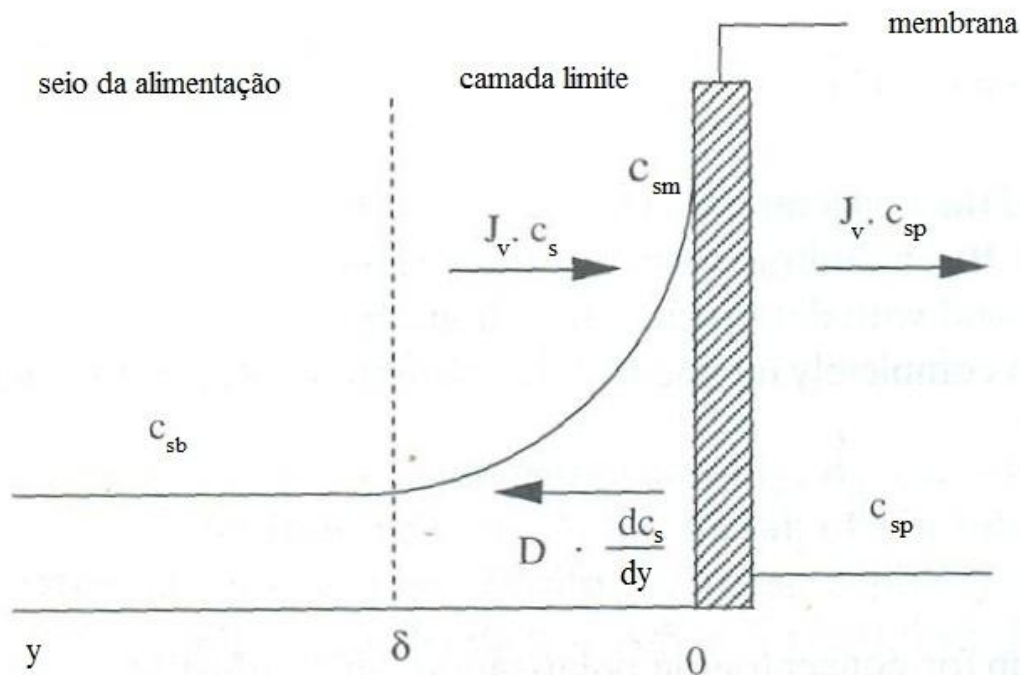


Figura 2.4.2. - Perfil de concentrações em estado estacionário, na fase adjacente à membrana (adaptado de Mulder, 1996).

A integração da equação [2.4.42.], ao longo da espessura da camada de polarização, com base nos pressupostos seguintes:

- (i) a espessura equivalente da camada limite laminar e onde a transferência de massa é essencialmente por difusão é assumida constante e igual a δ ;
- (ii) a difusividade do soluto, D_{sw} , é constante;
- (iii) a concentração do soluto no retentado, C_{sb} , e no permeado, C_{sp} , são uniformes;

e, usando as condições fronteira:

$$y = 0 \Rightarrow C_s = C_{sm} \quad [2.4.43.]$$

$$y = \delta \Rightarrow C_s = C_{sb} \quad [2.4.44.]$$

permite obter:

$$J_v = \frac{D_{sw}}{\delta} \ln \left(\frac{C_{sm} - C_{sp}}{C_{sb} - C_{sp}} \right) \quad [2.4.45.]$$

onde: C_{sm} é a concentração do soluto na membrana e C_{sb} e C_{sp} são as concentrações do soluto no seio da solução e no permeado, respectivamente.

Como, de acordo com a teoria do filme (Bird *et al.*, 1960), o coeficiente de transferência de massa é definido como:

$$K = \frac{D_{sw}}{\delta} \quad [2.4.46.]$$

Substituindo este resultado na equação [2.4.45.] tem-se:

$$J_v = K \ln \left(\frac{C_{sm} - C_{sp}}{C_{sb} - C_{sp}} \right) \quad [2.4.47.]$$

Quando o soluto é completamente retido pela membrana, $C_{sp} = 0$ e, portanto, a equação [2.4.47.] simplifica-se, obtendo-se:

$$J_v = K \ln \left(\frac{C_{sm}}{C_{sb}} \right) \quad [2.4.48.]$$

A razão $\beta = \left(\frac{C_{sm} - C_{sp}}{C_{sb} - C_{sp}} \right)$ designa-se por módulo de polarização por

concentração e permite avaliar quantitativamente a extensão deste fenómeno.

A observação da equação [2.4.47.] permite concluir que o módulo de polarização de concentração depende essencialmente do fluxo, J_v , o qual é função da membrana e da pressão de operação, e do coeficiente de transferência de massa, K , que é essencialmente função das condições hidrodinâmicas de circulação da alimentação.

A diminuição do efeito da polarização de concentração é, em geral, conseguida através de uma optimização dos coeficientes de transferência de massa e, portanto da alteração dos factores que mais directamente os influenciam. A sua determinação pode ser feita através de correlações empíricas ou experimentalmente, as quais serão apresentadas nas subsecções 2.4.2.1.1. e 2.4.2.1.2. A equação [2.4.47.] pode ainda vir expressa em termos dos coeficientes de rejeição. Desta forma, definindo na camada limite de difusão um número de Péclet do soluto, Pe_s , onde δ representa a espessura desta camada e D_{sw} , a difusividade do soluto, tem-se:

$$Pe_s = \frac{J \delta}{D_{sw}} \quad [2.4.49.]$$

Substituindo na equação [2.4.35], as definições dadas pelas equações [2.4.1.], [2.4.2.] e [2.4.49.], obtém-se:

$$R^* = \frac{1}{1 + \left[\frac{1-R}{R} \right] e^{-Pe_s}} \quad [2.4.50.]$$

A observação das equações [2.4.49.] e [2.4.50.] permite tirar as conclusões seguintes, nas situações limite:

- (i) Quando $Pe_s \ll 1$, ou seja, em condições de baixos fluxos de permeação, velocidades tangenciais elevadas ou com solutos de pequeno tamanho, a difusão do soluto limita o aumento da sua concentração na vizinhança da membrana e, portanto C_{sm} é próximo de C_{sb} , pelo que os coeficientes de rejeição observados são próximos dos coeficientes de rejeição intrínseca.

- (ii) Quando $Pe_s \gg 1$, a convecção é preponderante na camada limite de difusão, o que favorece a concentração de polarização e, portanto, neste caso a rejeição observada é teoricamente inferior à rejeição intrínseca.

A combinação das equações [2.4.35] e [2.4.50.] permite ainda obter uma expressão geral para o coeficiente de rejeição aparente, R:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{\phi K_C}{1 - \phi K_C} - \frac{e^{Pe_s}}{1 - e^{-Pe_{poro}}}} = \frac{1}{1 + \frac{1 - R_\infty}{R_\infty} * \frac{e^{Pe_s}}{1 - e^{-Pe_{poro}}}} \quad [2.4.51.]$$

De acordo com a equação [2.4.51.] verifica-se que o coeficiente de rejeição aparente é função da membrana, do soluto, da pressão aplicada e das condições hidrodinâmicas do sistema.

2.4.2.1.1. Determinação de coeficientes de transferência de massa por correlações empíricas

A determinação de coeficientes de transferência de massa pode ser realizada por recurso a correlações empíricas que fazem uso da análise dimensional e relacionam o número de Sherwood, Sh, com o número de Reynolds, Re, e o número de Schmidt, Sc. Estas correlações têm a seguinte forma geral:

$$Sh = a Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L} \right)^d \quad [2.4.52.]$$

onde: a, b, c e d são constantes, determinadas em função dos perfis de velocidade e concentração obtidos ao longo do canal; d_h é o diâmetro equivalente e L, o comprimento do tubo ou canal.

sendo que:

$$Sh = \frac{Kd_h}{D_{sw}} \quad [2.4.53.]$$

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu} \quad [2.4.54.]$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{sw}} \quad [2.4.55.]$$

$$d_h = 4 \times \frac{\text{área transversal do canal aberta à circulação}}{\text{perímetro molhado}} \quad [2.4.56.]$$

onde: v é a velocidade do escoamento tangencial no canal da alimentação e habitualmente tomada como uma velocidade média e ρ e μ são, respectivamente, a massa específica e a viscosidade dinâmica do fluido em questão.

De acordo com os vários regimes de escoamento e geometrias decorre a obtenção de uma grande variedade de correlações para calcular os coeficientes de transferência de massa. Autores como, Gekas e Hallstrom (1987), Daufin *et al.* (1998), Cheryan (1998) e Mulder (1996) fizeram uma revisão vasta e detalhada das correlações existentes para a determinação de coeficientes de transferência de massa, em escoamentos de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos, para várias geometrias e velocidades de circulação. Na tabela 2.4.3. são apresentadas algumas destas correlações mais vulgarmente utilizadas, para escoamentos laminares e turbulentos, em módulos de geometria não plana (caso das fibras ocas, capilares ou as membranas tubulares) e em módulos planos (caso dos arranjos de pratos planos e paralelos e dos módulos enrolados em espiral). Apresentam-se também algumas correlações para escoamentos laminares,

em sistemas onde são usados promotores de mistura (espaçadores), como é o caso de sistemas de pratos planos e dos módulos enrolados em espiral. Estes são usados com o objectivo de melhorar a transferência de massa, embora provoquem alguma perda de pressão e maior consumo de energia (Mulder, 1996). Na tabela 2.4.3., L_v representa a distância de entrada para a qual o perfil de velocidades está completamente desenvolvido ($L_v < L$) e L_c o comprimento equivalente para o completo desenvolvimento do perfil de concentrações ($L_c < L$). Estas distâncias calculam-se de acordo com as equações seguintes (Cheryan, 1998):

$$L_v = B d_h \text{ Re} \quad [2.4.57.]$$

$$L_c = \frac{0,1 \gamma_w d_h^3}{D_{sw}} \quad [2.4.58.]$$

onde: B é uma constante que pode variar entre 0,029-0,05 e γ_w é a tensão de cisalhamento na parede.

Tabela 2.4.3.: Correlações mais usuais para o cálculo de coeficientes de transferência de massa, em diferentes geometrias e regimes de escoamento [adaptado de Gekas e Halstrom(1987), Daufin *et al.* (1998), Cheryan (1998) e Mulder, 1996)].

Tipo de escoamento	Geometria plana (pratos planos; módulos enrolados em espiral)	Geometria não plana (módulo tubular; fibras ocas; capilares)	Condições de validade	Autores
Laminar	$Sh = 1.86 \left(Re \cdot Sc \cdot d_h / L \right)^{0,33}$ <p>[2.4.59]</p>		$L_v < L$ e $L_c > L$	Graetz-Levêque
»	$Sh = 0,664 Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{d_h}{L} \right)^{0,5}$ <p>[2.4.60]</p>		$L_v > L$ e $L_c > L$	Groeber

Tabela 2.4.3. (cont.) Correlações mais usuais para o cálculo de coeficientes de transferência de massa, em diferentes geometrias e regimes de escoamento [adaptado de Gekas e Halstrom(1987), Daufin *et al.* (1998), Cheryan (1998) e Mulder, 1996)].

Tipo de escoamento	Geometria plana (pratos planos; módulos enrolados em espiral)	Geometria não plana (módulo tubular; fibras ocas; capilares)	Condições de validade	Autores
Laminar		$Sh = 1,62(Re.Sc.d_h / L)^{0,33}$ [2.4.61.]	$100 < Re \leq Sc$ $\frac{d_h}{L} < 5000$	
Laminar com promotores de turbulência	$Sh = 0,0096.Re^{0,5}.Sc^{0,6}$ [2.4.62.]			Costa <i>et al.</i> (1991)
»	$Sh = 1,9.Re^{0,5}.Sc^{0,33}.\left(\frac{h}{\Delta l}\right)^{0,5}$ [2.4.63.]			Sonin e Isaacson (1994)
Turbulento	$Sh = 0,023Re^{0,8}.Sc^{0,33}$ [2.4.64]		$Re > 10^5$ e $Sc > 0,5$	Chilton-Colburn
»	$Sh = 0,34Re^{0,75}.Sc^{0,33}$ [2.4.65.]		$10^4 < Re < 10^5$ e $Sc > 0,5$	Dittus-Boelter
»	$Sh = 0,023Re^{0,875}.Sc^{0,25}$ [2.4.66.]		$300 < Sc < 700$	Deissler

Uma das principais limitações das correlações apresentadas na tabela 2.4.3. reside no facto destas terem sido deduzidas para tubos lisos e de paredes impermeáveis, o que não se verifica nos processos com membranas. Gerald *et al.* (1998), Gerald *et al.* (2002) e Magueijo *et al.* (2006) desenvolveram correlações para transferência de massa na região de entrada de módulos planos de ultrafiltração e nanofiltração, considerando o efeito de permeação. Gerald e Afonso (2007) desenvolveram um

modelo para previsão da polarização de concentração que corrige os coeficientes de transferência de massa convencionais, através da introdução dum factor correctivo que só depende da razão J_v/K . Este modelo é válido para várias geometrias de canal, com distribuições de velocidade e concentração bidimensionais, quer em regimes laminares ou turbulentos. Na sequência deste trabalho, Morão *et al.* (2008) testaram a validade daquela correcção quer para módulos planos, quer para módulos enrolados em espiral, os quais podem exibir um comportamento tridimensional mais complexo devido à inserção de espaçadores e também pelo facto de não serem desprezáveis perturbações do escoamento nas secções de entrada e saída. Nestas circunstâncias, estes investigadores, recorrendo a dinâmica de fluidos computacional (CFD) preveram a distribuição da polarização de concentração em osmose inversa/nanofiltração num módulo plano idêntico ao utilizado nesta tese. O ajuste dos resultados obtidos permitiu a obtenção da correlação:

$$Sh = 0.142R_e^{0.46}S_c^{0.37} \quad [2.4.67.]$$

a qual é válida para : $64 < Re < 570$ e $450 < Sc < 8900$.

Esta correlação apresenta uma variação com o número de Reynolds próxima de 0.5 como a correlação empírica de Groeber e a correlação baseada no modelo de desenvolvimento de uma camada limite laminar apresentada em Pinho e Prazeres (2008).

2.4.2.1.2. Determinação experimental dos coeficientes de transferência de massa

A determinação experimental dos coeficientes de transferência de massa pode ser realizada por recurso a vários métodos, sendo os mais geralmente utilizados os seguintes: método da variação de velocidade, método da variação de pressão e método da pressão osmótica.

Método da variação de velocidade (MVV)

Neste método, a determinação do coeficiente de transferência de massa é realizada com base em resultados de fluxos de permeação e rejeições, obtidos a diferentes velocidades. Uma vez que o coeficiente de transferência de massa depende da velocidade média de circulação tangencial (ou do número de Reynolds), a partir das expressões [2.4.52.] e [2.4.53.] temos:

$$K = \text{cte. } \langle v \rangle^b \quad [2.4.68.]$$

onde o expoente b depende do tipo de escoamento. Nas correlações empíricas para escoamentos laminares, b toma os valores de 0,33 ou 0,5 e para escoamentos turbulentos entre 0,8 e 0,9 (Tabela 2.4.3.).

Recorrendo ao uso das definições de coeficiente de rejeição aparente (R) e de coeficiente de rejeição intrínseco, R^* , respectivamente equações [2.4.1.] e [2.4.2.] e, relacionando-as através da teoria do filme, equação [2.4.47.], obtém-se:

$$\ln\left(\frac{1-R}{R}\right) = \ln\left(\frac{1-R^*}{R^*}\right) + \frac{1}{K} J_v \quad [2.4.69.]$$

ou, uma vez que $K = \text{cte} \cdot \langle v \rangle^b$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{1-R}{R}\right) = \ln\left(\frac{1-R^*}{R^*}\right) + \frac{1}{\text{cte}} \frac{J_v}{\langle v \rangle^b} \quad [2.4.70.]$$

A representação gráfica de $\ln (1-R/R)$ vs $J_v / \langle v \rangle^b$, onde b foi previamente seleccionado, permite obter a rejeição intrínseca (a partir da ordenada na origem) e a razão $1/\text{cte}$ (a partir do declive), sendo assim possível calcular K , através da relação [2.4.68.]. Este método apresenta a desvantagem de exigir a prévia selecção do expoente b , com base nas correlações existentes mais usuais (Tabela 2.4.3.).

Método da variação de pressão (MVP)

Este método, desenvolvido por Rosa (1985), consiste na determinação do coeficiente de transferência de massa, considerando que ele é independente da pressão transmembranar aplicada. Desta forma, assumindo que o transporte através da membrana é predominantemente convectivo ($R^* = R_\infty$), para uma dada membrana, soluto e velocidade de circulação, a variação da pressão gera um conjunto de valores experimentais de J_v e R , que obedecem à equação [2.4.69.]. A recta de regressão linear obtida permite o cálculo de K , a partir do declive, e do coeficiente de rejeição intrínseco, através da sua ordenada na origem.

Método da pressão osmótica (MPO)

Neste método, desenvolvido por Van der Berg (1989), o coeficiente de transferência de massa é obtido com base na utilização do modelo do filme (equação [2.4.47.]) e considerando o efeito da pressão osmótica na equação do fluxo de permeação. Partindo do conhecimento da permeabilidade hidráulica da membrana e para um dado conjunto de condições operatórias ($\Delta P, C_{sb}, v$ e T), a utilização de resultados experimentais de J_v e C_{sb} , permite determinar a variação de pressão osmótica. Desde que seja conhecida a relação entre a pressão osmótica π e a concentração de soluto na alimentação pode determinar-se C_{sm} e, substituindo este valor nas equações [2.4.47.] ou [2.4.48.], obtém-se então o valor do coeficiente de transferência de massa. Este método é geralmente usado quando a pressão osmótica tem um papel preponderante nos fluxos de permeação, como pode acontecer em processos como a NF, OI ou ainda em UF, quando a concentração das macromoléculas junto à membrana for elevada.

2.4.2.2. Modelo do gel

A sua assumption básica do modelo do gel, proposto por Porter (1972), é considerar que quando a concentração de soluto sobre a membrana atinge um valor máximo, correspondente à formação de um gel (concentração de gel), a resistência ao transporte é máxima, precipitando o soluto sobre a membrana. Qualquer aumento de pressão a partir deste momento não se reflecte numa elevação dos fluxos de permeação, contribuindo apenas para o crescimento da espessura da camada de gel e/ou da sua compacticidade. A concentração de gel (C_g) é considerada constante ao longo da UF, embora a sua espessura ou porosidade possam variar.

Recorrendo ao modelo do filme (equação [2.4.48.]), quando a concentração de soluto sobre a membrana, C_{sm} , atinge o valor da concentração de gel, C_g , então:

$$J_v = K \ln \left(\frac{C_g}{C_{sb}} \right) \quad [2.4.71.]$$

Como se pode observar na equação [2.4.71.], a variação do fluxo com o logaritmo da concentração de soluto no seio da solução ($\ln C_{sb}$) é uma linha recta, cujo declive é o coeficiente de transferência de massa (K) e a partir de cuja ordenada na origem é possível determinar C_g . A formação de géis foi observada por autores como Blatt *et al.* (1970), Nabetani *et al.* (1990), durante a ultrafiltração de leite magro e de soluções de ovalbumina. Algumas das limitações apresentadas por este modelo são, por exemplo, o facto dele não considerar o efeito da pressão osmótica, a qual pode não ser desprezável, comparativamente à pressão transmembranar aplicada, para concentrações elevadas de soluto (Sablani *et al.*, 2001; Mulder, 1996). Para além disso, o modelo não consegue descrever a variação dos fluxos de permeação, em todo o intervalo de pressões aplicado (Cheryan, 1998; Sablani *et al.*, 2001).

2.4.2.3. Modelo da pressão osmótica

O modelo da pressão osmótica considera que o aumento da concentração de soluto junto à membrana pode contribuir para um crescimento significativo da pressão osmótica nesta região. Como consequência, a pressão transmembranar efectiva decresce, assim como os fluxos de permeação. A influência da pressão osmótica na diminuição dos fluxos de permeação é especialmente importante na nanofiltração e osmose inversa de soluções de compostos de baixo peso molecular. De facto, para soluções diluídas ideais de solutos de baixo peso molecular, a equação de van't Hoff estabelece que a pressão osmótica, π , varia linearmente com a concentração do soluto, sendo inversamente proporcional ao peso molecular do mesmo.

$$\pi = C \frac{RT}{M} \quad [2.4.72.]$$

onde: C é a concentração do soluto (em kg m^{-3}); R, a constante dos gases perfeitos; T, a temperatura absoluta e M, o peso molecular do soluto (em kDa).

Considerando o efeito da pressão osmótica à superfície da membrana e, na ausência de quaisquer outros efeitos, a equação [2.4.9.] pode escrever-se na forma seguinte:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m} \quad [2.4.73.]$$

onde: R_m (ou $1/L_p$) é o inverso da permeabilidade hidráulica intrínseca da membrana e $\Delta \pi$, a diferença entre a pressão osmótica à superfície da membrana e no permeado.

Como se pode observar na equação [2.4.73.], o abaixamento da pressão transmembranar efectiva conduz ao decréscimo dos fluxos de permeação. Em geral, na microfiltração e ultrafiltração, para concentrações não muito elevadas dos polímeros e macromoléculas (por exemplo proteínas), a pressão osmótica devida à presença destas espécies é muito baixa, desprezando-se normalmente o seu efeito nos fluxos de permeação. No entanto, para concentrações suficientemente elevadas, atingidas muitas vezes na superfície das membranas, devido ao fenómeno da polarização por concentração, a pressão osmótica pode não ser desprezável, uma vez que ela depende da concentração, de acordo com a extensão da equação de van't Hoff para esta situação:

$$\pi = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \quad [2.4.74.]$$

onde: A_1 , A_2 e A_3 , ... são designados por coeficientes de virial.

Uma vez que a obtenção dos coeficientes de virial para todos os solutos não é fácil, a equação [2.4.74.] é frequentemente simplificada para a seguinte expressão:

$$\pi = a \cdot C^n \quad [2.4.75.]$$

onde: \underline{a} é uma constante e \underline{n} um factor exponencial de valor superior a 1.

As constantes \underline{a} e \underline{n} dependem do peso molecular e do tipo de polímero, sendo \underline{n} superior a 2 para solutos macromoleculares. Uma vez que a dependência da pressão osmótica com a concentração do soluto é exponencial, então para concentrações elevadas de macromoléculas, o efeito da pressão osmótica pode não ser desprezável. Substituindo na equação [2.4.75.] a concentração à superfície da membrana, C_{sm} , dada com base na teoria do filme (equação [2.4.48.]), a equação [2.4.75.] toma a forma:

$$J_v = \frac{\Delta P - a C_{sb}^n \exp\left(\frac{n J}{k}\right)}{\mu R_m} \quad [2.4.76.]$$

A equação [2.4.76.] permite explicar a variação dos fluxos de permeação normalmente observada. De facto, o aumento na pressão transmembranar aplicada conduz a um crescimento inicial dos fluxos. No entanto, à medida que o transporte convectivo de soluto em direcção à membrana se torna mais importante, a concentração de soluto à superfície da membrana torna-se maior, conduzindo a um aumento da pressão osmótica e, conseqüentemente, a uma diminuição da força motriz aplicada. Haverá um momento, a partir do qual um pequeno crescimento da concentração C_m pode traduzir-se numa grande elevação da pressão osmótica, cancelando completamente o efeito do aumento da pressão transmembranar aplicada ou mesmo diminuindo o fluxo (Cheryan, 1998). Este modelo considera que a concentração do soluto à superfície da membrana é uma função de todas as variáveis, inclusivamente da pressão transmembranar aplicada, enquanto que, no modelo que prevê a formação de um gel na camada de polarização, a concentração C_g é independente das condições operatórias. A relevância deste modelo para explicar a variação dos fluxos de permeação no decorrer dum dado processo depende todavia da natureza do soluto que é rejeitado pela membrana e da relação entre a pressão osmótica e a sua concentração (Cheryan, 1998).

Com base nos modelos clássicos, anteriormente apresentados, a fim de ultrapassar algumas das suas limitações e conseguir uma melhor avaliação do fenómeno da polarização por concentração, vários investigadores propuseram novos modelos (ou

modelos modificados), de carácter semi-empírico ou teórico, os quais irão ser brevemente referidos no ponto 2.4.2.4.

2.4.2.4. Outros modelos de previsão da polarização por concentração

Dum modo geral, os modelos desenvolvidos podem classificar-se em semi-empíricos ou teóricos, conforme envolvam a utilização simultânea de modelos matemáticos e dados experimentais ou incluam, exclusivamente, estudos teóricos (Sablani *et al.*, 2001). Na tabela 2.4.2. apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre estes modelos (semi-empíricos e teóricos), a operação e tipo de módulo envolvidos, aplicações, resultados principais, limitações e autores.

Tabela 2.4.2. - Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Teórico	Simplificação do modelo de Kedem e Katchalsky (1958), pela substituição nas equações de transporte da concentração local de soluto no permeado pela sua concentração média, calculada ao longo de todo o módulo.	Desenvolvido para a osmose inversa realizada em módulos enrolados em espiral ou de pratos planos.	As equações de transporte permitem prever o comprimento do módulo e a concentração de soluto no permeado para uma dada taxa de recuperação.	O modelo só pode ser aplicado a soluções diluídas, para as quais se pode admitir a existência de uma dependência linear entre os fluxos e as forças motoras.	Gupta (1992)
Semi-empírico	Baseado no estabelecimento dos balanços de massa e de momento, quer para a alimentação, quer para o permeado.	Osmose inversa, realizada em módulos enrolados em espiral. (água do mar)	Resolução das equações de transporte através do recurso a métodos de diferenças finitas. Optimização das condições operatórias para módulos enrolados em espiral.	A correlação usada no cálculo do coeficiente de transferência de massa não é muito exacta.	Ben Boudinar <i>et al.</i> (1992)
Semi-empírico	Utilização simultânea do modelo da solução difusão (transporte através da membrana) e da teoria do filme (transporte na interface membrana-solução).	Osmose inversa, realizada em módulos enrolados em espiral.	Foi desenvolvida uma correlação de Sherwood que incluía a concentração da alimentação e a pressão.	O coeficiente de transferência de massa depende do fluxo de água.	Avlonitis <i>et al.</i> (1993)

Tabela 2.4.2. (cont.) Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Semi-empírico	Modelo baseado na teoria da renovação da superfície de Danckwerts . De acordo com o modelo, a membrana não é coberta por uma camada de polarização de concentração uniforme (assumpção usada no modelo do filme), mas por um mosaico de pequenos elementos de superfície com idades diferentes, que oferecem diferentes resistências ao fluxo de permeação.	Ultrafiltração, em módulos de fibras ocas. (leite magro)	Descreve o comportamento dinâmico de instalações contínuas de larga escala de UF ou OI, que funcionam ciclicamente (permeação, limpeza), permitindo a otimização dos modos de operação, estratégias de limpeza, etc.		Koltuniewicz e Noworyta (1994)
Teórico	Baseia-se na análise do fluxo laminar de uma solução e na difusão convectiva do soluto de menor mobilidade, em canais porosos cuja sucção na parede não é uniforme.	Ultrafiltração através de “slit” rodeado por duas paredes porosas, tubo poroso e “slit” rodeado por uma parede porosa e outra sólida.	O fluxo é proporcional à raiz cúbica da razão entre a concentração de gel e a concentração da alimentação (modelo do gel); para pressões elevadas, nunca se atinge um fluxo limite (mod. da pressão osmótica).	Não considerou a variação da viscosidade com a concentração; a colmatação da membrana e a transmissão parcial do soluto na membrana.	Denisov (1994)

Tabela 2.4.2. (cont.) Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Semi-empírico	Modelo do filme modificado, baseado no mecanismo da solução-difusão, exprime o fluxo total de soluto através da membrana em termos do coeficiente de transferência de massa, da “difusão membranar”.	Osmose inversa e ultrafiltração. (Soluções de dextran)	Permitiu fazer estimativas razoáveis da rejeição real e da concentração de soluto adjacente à membrana. Combina, num único modelo, os mecanismos convectivo e difusivo, através dos respectivos coeficientes de transferência de massa.	Embora seja adequado para membranas densas (OI), a sua validação para membranas de UF depende de diversos factores, como a natureza do material membranar e o tamanho de poro	Bader e Veenstra (1996)
Semi-empírico	Modelo de transporte baseado na equação de Nernst-Planck expandida, com incorporação dos efeitos da polarização de concentração, composição e concentração da alimentação.	NF em módulo de pratos planos. (Soluções de sais binários, ternários e permeados da UF do lactossoro).	O transporte de sais através de membranas de NF depende do fluxo, verificando-se que, para fluxos baixos, o transporte difusivo é predominante, enquanto que para fluxos elevados domina o transporte convectivo.	Os investigadores não consideraram o acoplamento dos fluxos iónicos.	Horst <i>et al.</i> (1995)
Semi-empírico	Variante do modelo das resistências em série, no qual as contribuições dos vários mecanismos de colmatação e polarização de concentração foram avaliadas através da determinação de razões relativas de perdas de fluxo.	UF (Efluente resultante do fabrico de pasta de papel)	A utilização deste modelo permitiu uma descrição mais exacta das várias resistências ao fluxo.	O modelo subestima a colmatação por adsorção e sobrestima a polarização de concentração.	Dal-Cin <i>et al.</i> (1996)

Tabela 2.4.2. (cont.) Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Teórico	Modelo termodinâmico baseado no equilíbrio entre uma força termodinâmica, devida a um gradiente de pressão osmótica, e uma força de atrito, devida ao movimento do fluido em redor de cada partícula.	UF de dispersões coloidais	Este modelo consegue fazer uma boa previsão do perfil de concentração à superfície da membrana. Determina as condições operatórias que conduzem à concentração crítica de precipitação.	Uso limitado a dispersões coloidais, com partículas de dimensões inferiores a $0,1 \mu m$.	Jönsson e Jönsson (1996)
Teórico	Estudo matemático que descreve o mecanismo de separação através da análise da estrutura turbulenta do fluxo de fluido, devido à presença de uma fase dispersa.	UF em módulo tubular. (Fluidos newtonianos e não newtonianos)	A adição de partículas sólidas inertes à solução de alimentação permite reduzir a concentração de polarização, uma vez que provoca a formação de pequenos turbilhões no fluxo de fluido.		Parvatiyar (1998)
Semi-empírico	Modelo pseudo-estacionário desenvolvido a partir da equação da convecção-difusão, a duas dimensões.	UF em canal. (Suspensões coloidais).	Permite prever o declínio do fluxo devido à concentração de polarização, durante a UF tangencial.	O modelo é válido para membranas totalmente retentivas	Lee e Clark (1998)

Tabela 2.4.2. (cont.) Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Semi-empírico	Modelo matemático simplificado que considera a hidráulica dos módulos enrolados em espiral.	OI/módulos enrolados em espiral (Soluções de electrólitos)	A productividade do fluxo pode ser melhorada se o número de módulos membranares diminuir de 6 para 2 por reservatório. Pode ser usado para o dimensionamento de instalações de OI, com módulos enrolados em espiral.		Van der Meer <i>et al.</i> (1998)
Teórico	O modelo de polarização de concentração proposto foi desenvolvido a partir da integração das equações de equilíbrio nas camadas limites viscosa e difusiva, sobre o volume de controlo.	UF/módulo tubular	Permite analisar a influência do fluxo de massa, concentração no seio da solução e velocidade sobre o grau de polarização de concentração.	A sua aplicação está limitada a processos isotérmicos, de fluidos incompressíveis, em escoamento laminar e em condições de estado estacionário.	Agashichev (1998)

Tabela 2.4.2. (cont.) Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Teórico	Modelo resultante da unificação dos modelos da pressão osmótica e do filme, com base nas equações da termodinâmica e hidrodinâmica.	OI,UF/módulo plano	Permite prever a variação local do fluxo de permeado no poro, obtendo-se uma expressão simples para o cálculo do fluxo médio ao longo do canal. As previsões do modelo são concordantes com a solução numérica da equação da convecção/difusão, acoplada com o efeito da pressão osmótica.		Elimelech e Bhattacharjee (1998)
Semi-empírico	Modelo não estacionário desenvolvido a partir da resolução da equação do balanço de massa, aplicada ao canal de alimentação.	OI/Módulos enrolados em espiral (Soluções de cloreto de sódio)	Previsão da polarização de concentração para taxas de recuperação do solvente desde baixas a elevadas (até 90%).		Madireddi <i>et al.</i> (1999)
Semi-empírico	Modelo não estacionário desenvolvido a partir da equação da convecção-difusão, que incorpora os efeitos da polarização de concentração, formação de um gel e colmatação da superfície da membrana.	Nanofiltração/pratos planos. (Soluções aquosas binárias de solutos orgânicos)	O modelo conseguiu prever o declínio do fluxo atribuído à concentração de polarização e à formação de um gel.	Não foram considerados efeitos de colmatação interna dos poros.	Tu <i>et al.</i> (2001)

Tabela 2.4.2. (cont.) Breve revisão bibliográfica sobre os modelos utilizados na avaliação da polarização de concentração (adaptado de Sablani *et al.*, 2001)

Tipo	Modelo	Aplicação	Resultados principais	Limitações	Referência
Semi-empírico	Modelo baseado na equação de Nernst-Planck expandida. A polarização de concentração foi obtida através duma correlação para a transferência de massa e também do método experimental da variação de velocidade.	Nanofiltração (soluções de compostos orgânicos)	Boa concordância entre as rejeições calculadas e as experimentais.		Bowen <i>et al.</i> (2004)
Semi-empírico	Modelo que integra as equações de transporte para a fase fluida adjacente à membrana com o modelo SFPF para o transporte no poro.	Ultrafiltração (Solução ternária de lisozima, cloreto de sódio e água)			Magueijo <i>et al.</i> (2006)
Semi-empírico	Modelo baseado na equação de Nernst-Planck expandida aplicada à interface alimentação/membrana e que dispensa a assumpção da espessura da camada limite. As correlações convencionais da transferência de massa foram corrigidas para o efeito de sucção.	Nanofiltração e osmose inversa/pratos planos (Soluções multi-iônicas)	Boa previsão da polarização de concentração e de aplicação simples.		Geraldes e Afonso (2006)

2.4.2.5. Colmatação

A colmatação é um fenómeno que resulta de interacções específicas entre a membrana e os vários solutos presentes na alimentação, ou entre o soluto adsorvido e outros que estejam presentes na sua vizinhança (Mulder, 1996; Cheryan, 1998; Daufin *et al*, 1998). De um ponto de vista prático, é usual fazer-se a distinção entre colmatação irreversível, como aquela que só é possível eliminar através de um procedimento químico ou mecânico (p.e. limpeza físico-química) e colmatação reversível, como aquela que é susceptível de desaparecer quando a causa que a provocou é eliminada (p.e. pressão transmembranar anulada, ou após lavagem com água). A soma destas duas contribuições designa-se por colmatação global ou total (Daufin *et al*, 1998; Mulder, 1996). Segundo Van Boxtel (1995), a colmatação pode ser analisada em duas escalas diferentes de tempo. A primeira, correspondente aos primeiros segundos (ou minutos), após o arranque da instalação, designa-se por colmatação de curto prazo e resulta geralmente de uma combinação da polarização por concentração com a adsorção de alguns componentes à superfície da membrana, conduzindo a um acentuado decréscimo do fluxo de permeação. A segunda, designada por colmatação a longo prazo, corresponde a uma colmatação gradual causada pela precipitação de componentes da alimentação durante a operação e conduz a um decréscimo gradual da capacidade de produção (Van Boxtel, 1995). O facto das membranas colmatarem tem sido um factor limitante no desenvolvimento destas tecnologias a nível industrial, uma vez que a eficiência das operações é reduzida, devido à diminuição dos fluxos de permeação, a alterações da sua selectividade, à necessidade mais frequente de limpeza e consequentemente redução do tempo de vida das membranas, podendo mesmo ocorrer modificações na actividade e funcionalidade de certos componentes da alimentação, como por exemplo as proteínas (Cheryan, 1998). Desta forma, uma intensa investigação tem sido desenvolvida com o objectivo de compreender melhor este fenómeno e, portanto, de minimizar as suas consequências. Uma vez que os colmatantes mais comuns das membranas são as proteínas e outros colóides, compostos inorgânicos, lípidos e microrganismos, a maior parte dos trabalhos existentes são direccionados para um (ou mais de um) destes colmatantes específicos.

Dada a relevância deste tema para o trabalho realizado no âmbito desta tese, nas subsecções seguintes serão apresentados os modelos de colmatação mais usuais, assim como uma breve revisão bibliográfica dos estudos consagrados a este assunto.

2.4.2.5.1. Modelo das resistências em série

Neste modelo considera-se que junto à membrana, para além da sua própria resistência intrínseca, também a formação de uma camada de polarização por concentração, a eventual formação dum gel ou ainda fenómenos de colmatação são resistências adicionais à permeação e, portanto, o fluxo pode ser descrito por:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_{cp} + R_g + R_f)} \quad [2.4.77.]$$

onde: R_m representa a resistência intrínseca da membrana; R_{cp} , a resistência da camada de polarização; R_g é a resistência criada pela formação dum gel e R_f , a resistência causada por fenómenos de colmatação, como adsorção de solutos e formação de depósitos à superfície da membrana.

Na figura 2.4.3. apresenta-se esquematicamente a associação em série destas resistências.

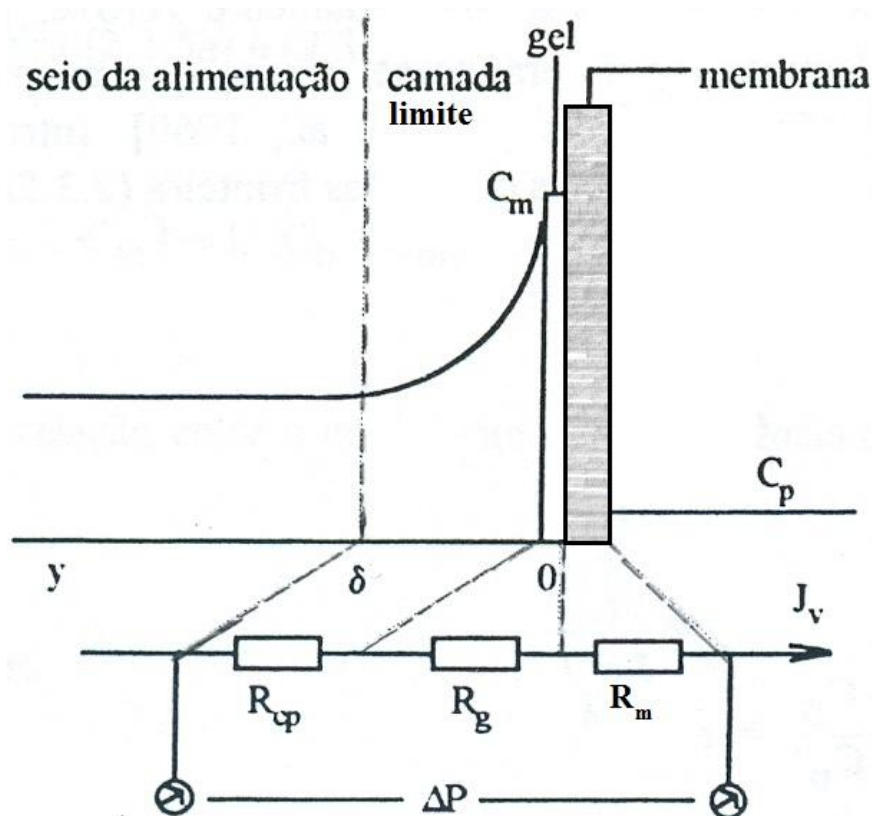


Figura 2.4.3. - Associação em série das resistências (Rosa, 1995).

Na equação [2.4.77.], o termo R_f pode vir expresso por diferentes equações consoante os mecanismos de colmatção envolvidos. Quando o mecanismo fundamental de colmatção é a adsorção e considerando esta do tipo Langmuir, a resistência R_f vem dada pela equação:

$$R_f = R_{ae} \left(1 - \exp(-p C_m^x t) \right) \quad [2.4.78.]$$

onde: R_{ae} (em m^{-1}) é a resistência no equilíbrio considerando uma adsorção do tipo Langmuir; C_m é a concentração do soluto na interface membrana-solução e p e x são constantes cinéticas representando, respectivamente, a taxa e a ordem da reacção de adsorção.

A colmatação pode também ser causada pela deposição de partículas à superfície da membrana ou no interior dos poros, devido ao movimento convectivo do fluido em direcção a esta. De acordo com Grace (1956) há quatro mecanismos de deposição que podem ser usados para descrever a colmatação, designados por: bloqueamento completo, bloqueamento intermédio, formação de bolo de filtração e bloqueamento padrão. Estes mecanismos, embora tenham sido deduzidos para a filtração frontal podem também ser utilizados para a filtração tangencial, segundo Daufin *et al.* (1998). No caso do mecanismo de bloqueamento completo considera-se que cada partícula ao atingir a superfície da membrana bloqueia um poro, não se podendo depositar sobre nenhuma outra partícula ou sobre o material da membrana, impedindo desta forma o fluxo de permeação. O bloqueamento intermédio é semelhante ao bloqueamento completo, mas assume que enquanto uma fracção de partículas bloqueia os poros, as restantes acumulam-se sobre as partículas previamente depositadas. A formação de um bolo de filtração ocorre quando as partículas se acumulam sobre a superfície da membrana formando um bolo permeável, cuja espessura aumenta ao longo da filtração, oferecendo resistência ao fluxo do fluido. No bloqueamento padrão considera-se que a secção dos poros (cilíndricos) diminui gradualmente devido à acumulação de partículas em anéis concêntricos, supostamente de tamanho idêntico, reduzindo a permeabilidade da membrana. Na tabela 2.4.3. apresentam-se as equações propostas por Grace (1956), para cada um dos mecanismos de bloqueamento apresentados, deduzidas a partir das leis da filtração frontal. Estas equações relacionam entre si as principais variáveis operatórias da filtração, nomeadamente os fluxos (J), a pressão transmembranar aplicada (ΔP), o tempo (t) e o volume de filtrado (V_f).

Os mecanismos de colmatação referidos (adsorção e formação de depósitos na membrana), integrados no modelo das resistências em série, foram utilizados individualmente, ou através de diversas combinações, por diferentes investigadores a fim de explicar as observações experimentais.

Tabela 2.4.3. Leis de bloqueamento provenientes das leis da filtração frontal (adaptado de Grace (1956), citado em Daufin *et al.* (1998).

Lei de bloqueamento	Filtração a pressão constante ($\Delta P = \text{constante}$)	Filtração a fluxo constante ($J = \text{constante}$)	Constante característica
Bloqueamento completo	$J = J_0 - \frac{k_b}{A} V_f$ [2.4.79.]	$\frac{\Delta P_0}{\Delta P} = 1 - \frac{k_b V_f}{J_0 A}$ [2.4.80.]	$k_b = J_0 \sigma \text{ (s}^{-1}\text{)}$ [2.4.81.]
Bloqueamento intermédio	$\frac{1}{J A} = k_i t + \frac{1}{J_0 A}$ [2.4.82.]	$\ln \left(\frac{\Delta P}{\Delta P_0} \right) = k_i V_f$ [2.4.83.]	$k_i = \frac{\sigma}{A_{p0}} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ [2.4.84.]
Filtração sobre bolo	$\frac{1}{(J A)^2} = \frac{1}{(J_0 A)^2} + 2 k_c t$ [2.4.85.]	$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = 1 + k_c A J_0 V_f$ [2.4.86.]	$k_c = \frac{R'_c w \mu_p}{A^2 \Delta P_0} \text{ (s m}^{-2}\text{)}$ [2.4.87.]
Bloqueamento padrão	$\frac{t}{V_f} = \frac{k_s}{2} t + \frac{1}{J_0 A}$ [2.4.88.]	$\left(\frac{\Delta P_0}{\Delta P} \right)^2 = 1 - \frac{k_s}{2} V_f$ [2.4.89.]	$k_s = \frac{2 w}{\rho_s \pi e r_{p0}^2 N_p} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ [2.4.90.]

Legenda: J_0 = fluxo no instante inicial (m s^{-1}); k_b ; k_i ; k_c ; k_s são parâmetros dos modelos de bloqueamento; V_f = volume filtrado (m^3); A = área de membrana (m^2); A_{p0} = área dos poros livres no início (m^2); ΔP_0 = diferença de pressão inicial (Pa); σ = poder colmatante da solução (m^{-1}); R'_c = resistência hidráulica intrínseca do depósito por unidade de massa depositada por unidade de superfície (m kg^{-1}); w = massa de matéria seca que forma o depósito por unidade de volume filtrado (kg m^{-3}); μ_p = viscosidade dinâmica do permeado (Pa.s); r_{p0} = raio do poro inicial (m); N_p = número de poros.

Taddéi *et al.* (1989) aplicaram o modelo das resistências em série à ultrafiltração, a pressão transmembranar constante, de lactossoro doce, antes e depois de centrifugado, de lactossoro clarificado e de uma solução de β -Lactoglobulina, a fim de determinarem a importância relativa de alguns dos componentes do lactossoro para a colmatção total das membranas de ultrafiltração. Neste modelo, acrescentaram a contribuição da diferença de pressão osmótica, $\Delta\pi$, devida às proteínas, e consideraram as resistências da membrana e a resistência devida à colmatção por adsorção e crescimento de depósitos (filtração sobre bolo). Os resultados obtidos por Taddei *et al.* (1989) permitiram concluir que, quer as proteínas, quer as lipoproteínas, estavam envolvidas no fenómeno da polarização de concentração (reversível) e na

colmatação por adsorção (irreversível). Vários investigadores explicaram o declínio dos fluxos de permeação por recurso aos modelos de bloqueamento deduzidos para a filtração frontal. A maior parte das publicações envolvem trabalhos realizados com soluções modelo de albumina sérica bovina (BSA), devido à sua maior disponibilidade comercial e preço mais económico (Hlavacek e Bouchet, 1993; Marshall *et al.*, 1993; Tracey e Davis, 1994; Bowen *et al.*, 1995; Kelly e Zydney, 1995; Ho e Zydney, 1999; Ho and Zydney; 2000). No entanto, os resultados obtidos com a BSA nem sempre podem ser extrapolados para outras proteínas do lactossoro uma vez que esta proteína tem um comportamento bastante diferente das outras proteínas do lactossoro, porque é mais sensível à desnaturação por cisalhamento, em simultâneo com o aumento de temperatura, concentração e tipo de membrana (Kim *et al.*, 1992 Marshall *et al.*, 1993). Prádanos *et al.* (1996) estudaram a colmatação de membranas de alumina, durante a UF de soluções modelo de várias proteínas (pepsina, BSA, lipase, γ -globulina e invertase) em diferentes condições experimentais, com base nos quatro modelos da filtração frontal já referidos, tendo verificado que todos eles descreviam razoavelmente os resultados obtidos. Kelly e Zydney (1997) estudaram a colmatação de membranas de microfiltração por soluções modelo de proteínas com diferentes características físico-químicas (BSA, BSA cisteinada, ovalbumina, lisozima, pepsina, mioglobina, α -lactalbumina e β -lactoglobulina), com base num modelo previamente desenvolvido por estes autores (Kelly e Zydney, 1995). De acordo com este modelo, a colmatação ocorria segundo dois mecanismos sequenciais: bloqueamento de poros, devido à deposição de grandes agregados proteicos sobre a membrana, seguido da ligação química da proteína nativa ao depósito formado. Os resultados obtidos por Kelly e Zydney (1997) permitiram concluir que, quer a taxa, quer a extensão do declínio do fluxo estavam directamente ligadas a características estruturais das moléculas de proteína, nomeadamente à presença de grupos tiol (-SH) livres, que possibilitavam a ligação química da molécula nativa ao depósito formado, através de ligações intermoleculares dissulfureto. Este modelo de colmatação em duas etapas (modo dual) foi também aplicado por Schafer *et al.* (2002) à UF quer dos ácidos húmicos, quer da BSA, permitindo justificar os resultados obtidos. Caric' *et al.* (2000) estudaram a adsorção das proteínas do lactossoro em membranas inorgânicas de UF e MF, em condições estáticas e dinâmicas, tendo verificado que a resistência devida à adsorção-bloqueamento de poros tinha um maior contributo para a diminuição dos fluxos, no caso

das membranas de MF, devido ao facto destas possuírem poros de maior dimensão. Bolton *et al.* (2006a) propuseram um novo método de avaliação da colmatação que consistiu em combinar os quatro mecanismos individuais da filtração frontal. Desta forma, desenvolveram cinco novos modelos: bolo de filtração-bloqueamento completo, bolo de filtração-bloqueamento intermédio, bloqueamento completo-bloqueamento padrão, bloqueamento intermédio-bloqueamento padrão e bolo de filtração-bloqueamento padrão, os quais aplicaram à microfiltração de imunoglobulinas do plasma humano e à ultrafiltração da BSA, quer em condições de pressão transmembrana constante, quer também no caso do fluxo de permeação se manter constante. O modelo que forneceu uma melhor concordância com todos os conjuntos de dados obtidos foi o modelo combinado bolo de filtração-bloqueamento completo. Mais tarde, Bolton *et al.* (2006b) desenvolveram um novo modelo que incorpora a adsorção no interior dos poros e os efeitos do caudal de filtração sobre a capacidade da membrana. Este novo modelo foi combinado com outros três da filtração clássica (formação de bolo; bloqueamento completo e intermédio), para as situações em que mais do que um mecanismo estava envolvido. O modelo da adsorção-bloqueamento intermédio foi o que permitiu uma melhor convergência com os dados experimentais usados. Duclos-Orsello *et al.* (2006), também desenvolveram um modelo matemático para descrever o declínio dos fluxos de permeação, durante a MF de microesferas de poliestireno e de soluções de BSA não agregada, com base nos modelos de bloqueamento da filtração frontal. Considerando três mecanismos sequenciais, constrição dos poros, bloqueamento à superfície e formação de bolo de filtração, observaram uma boa concordância com os resultados experimentais. Rai *et al.* (2006) aplicaram o modelo das resistências em série para quantificarem o declínio dos fluxos de permeação, durante a UF de sumos de frutos. As várias resistências consideradas foram: resistência da própria membrana, adsorção, bloqueamento de poros e resistência causada por fenómenos reversíveis. Ao compararem as várias resistências com a da própria membrana, estes investigadores concluíram que a adsorção constituía cerca de 60% desta; a resistência devida ao bloqueamento de poros dependia do número de Reynolds, sendo praticamente da mesma magnitude para números de Reynolds elevados e superior (cerca de quatro vezes), para os números de Reynolds mais baixos; a resistência reversível era cerca de seis a dez vezes a resistência da própria membrana, no intervalo de pressões e caudais de circulação estudados. Kanani e Ghosh (2007) propuseram um modelo de previsão do declínio dos fluxos de permeação para a UF de soluções proteicas a pressão constante,

em que o processo global é considerado como sendo constituído por um elevado número de pequenas etapas sequenciais realizadas a fluxo constante. Nestas circunstâncias, a pressão transmembranar aumenta com o tempo, podendo esta dependência ser descrita pelo modelo das resistências em série com a incorporação da pressão osmótica, de acordo com a expressão:

$$\Delta P = \Delta \pi + J_v (R_m^0 + R_m^* + \alpha t) \quad [2.4.91.]$$

onde: R_m^0 é a resistência hidráulica da membrana; R_m^* é a resistência devida à colmatção inicial rápida, a qual depende do sistema membrana/colmatante; α é a taxa de colmatção.

Com base em resultados obtidos previamente a fluxo constante com um dado sistema membrana/colmatante e usando a técnica de injeção por impulso, Kanani e Ghosh (2007) obtiveram as pressões osmóticas e as taxas de colmatção, tendo utilizado estes dados para prever o declínio do fluxo com o tempo, a pressão constante. A vantagem principal desta abordagem é o facto dos processos a fluxo constante serem mais fáceis de estudar e caracterizar do que os processos a pressão constante, uma vez que nestes últimos as medições efectuadas não são muito rigorosas, porque quer a pressão osmótica quer a colmatção diminuem também à medida que o fluxo de permeação diminui com o tempo. Os modelos de adsorção e/ou formação de depósitos citados são de uma grande complexidade e limitados quer na sua previsão dos fluxos de permeação, quer na sua incapacidade para explicar fenómenos como o "paradoxo do fluxo".

2.4.2.5.2. Outros modelos

Bacchin *et al.* (2006) modificam a equação básica do fluxo de massa adicionando às componentes convectiva e difusiva termos de correcção:

$$N = JC - D \frac{dC}{dy} + p(\zeta) + q(\tau) \quad [2.4.92.]$$

onde: - $p(\zeta)$ é o termo correspondente à migração de solutos/partículas devido a interacções membrana/soluto; $q(\tau)$ é o termo correspondente a efeitos da hidrodinâmica local sobre o fluxo de massa, incluindo a migração lateral, a difusão induzida por gradientes de concentração e a difusão induzida por cisalhamento.

Em soluções complexas (que contêm várias espécies diferentes) os mecanismos apresentados na equação [2.4.92.] podem actuar em simultâneo, estando a intensidade de cada um deles associada a características das espécies, tais como o seu tamanho e a distribuição de carga. Na tabela 2.4.5., apresenta-se a intensidade relativa de cada um destes fenómenos, em função do tamanho das espécies a separar.

Tabela 2.4.5.: Intensidade relativa dos vários fenómenos dispersivos incluídos na equação [2.4.97.] (adaptado de Bacchin *et al.*, 1995 e Bacchin *et al.*, 2006)

Tipo de solutos/partículas	Dimensão aproximada ¹ (nm)	Operação de separação mais utilizada	Difusão Browniana	$p(\zeta)$	$q(\tau)$
Iões/moléculas	< 1	Nanofiltração/osmose inversa	Grande	Pequena	0
Macromoléculas	2 - 10	Ultrafiltração	Média a grande	Pequena a média	0
Colóides	100-1000	Ultrafiltração/microfiltração	Pequena	Grande	Pequena
Partículas	> 1000	Microfiltração	0	Pequena	Grande

¹ – Mulder, 1996

A observação da tabela 2.4.5. permite concluir que a difusão browniana é predominante para iões/moléculas, podendo ser também considerável no caso das macromoléculas; as migrações induzidas por forças electrostáticas são determinantes no caso de colóides, embora possam também ser importantes para as macromoléculas; os outros tipos de migrações (incluídos no termo $q(\tau)$) são mais adequados para partículas. Assim, por exemplo, o fluxo estacionário para iões ou moléculas pode ser descrito pelo modelo do filme, enquanto que para as macromoléculas se deve incluir um termo correspondente a interacções soluto/membrana. Todavia, uma decisão correcta sobre qual o mecanismo dispersivo predominante só pode ser tomada para cada caso particular, especialmente quando o fluido é constituído pela mistura de várias espécies diferentes e quando o efeito de concentração não for desprezável (Bacchin *et al.*, 2006).

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3. 1. Introdução

O trabalho experimental desta tese envolveu diversas etapas, tais como: caracterização físico-química do lactossoro inteiro, pré-tratamento, caracterização físico-química do lactossoro desnatado; realização de ensaios de ultrafiltração e nanofiltração com soluções de referência com o objectivo de caracterização das membranas; ultrafiltração do lactossoro desnatado para separação das fracções proteica/(lactose e minerais); nanofiltração dos permeados provenientes da ultrafiltração, para recuperação da lactose e obtenção dum permeado final, com uma carga orgânica reduzida. Para além disso, os concentrados proteicos resultantes da ultrafiltração foram ainda utilizados para produção de requeijão, de acordo com o processo tradicional utilizado nas queijarias da região do queijo “Serpa”

Um diagrama esquemático das várias operações envolvidas no trabalho experimental apresenta-se na figura 3.1.

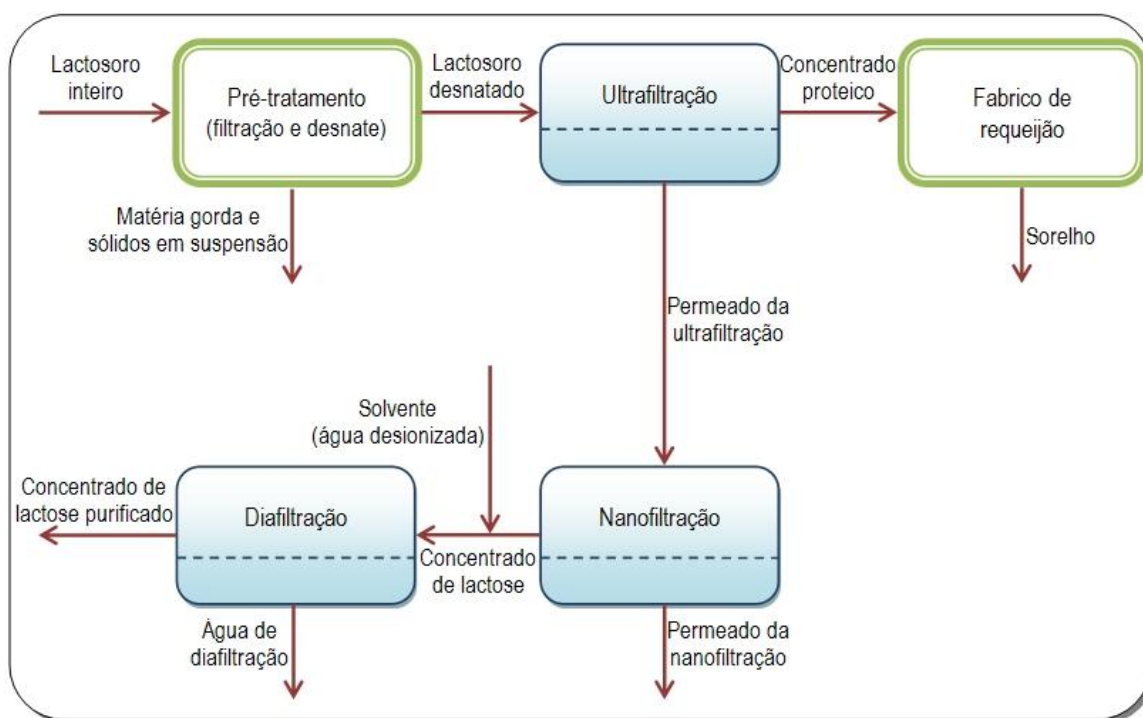


Figura 3.1. Diagrama esquemático das operações e fluidos envolvidos no trabalho experimental

Uma vez que nesta tese se utilizou como alimentação lactossoro de ovelha resultante do fabrico de queijo Serpa, apresenta-se na figura 3.2. o diagrama de fabrico deste queijo, a obtenção do respectivo lactossoro e produção de requeijão e almêce.

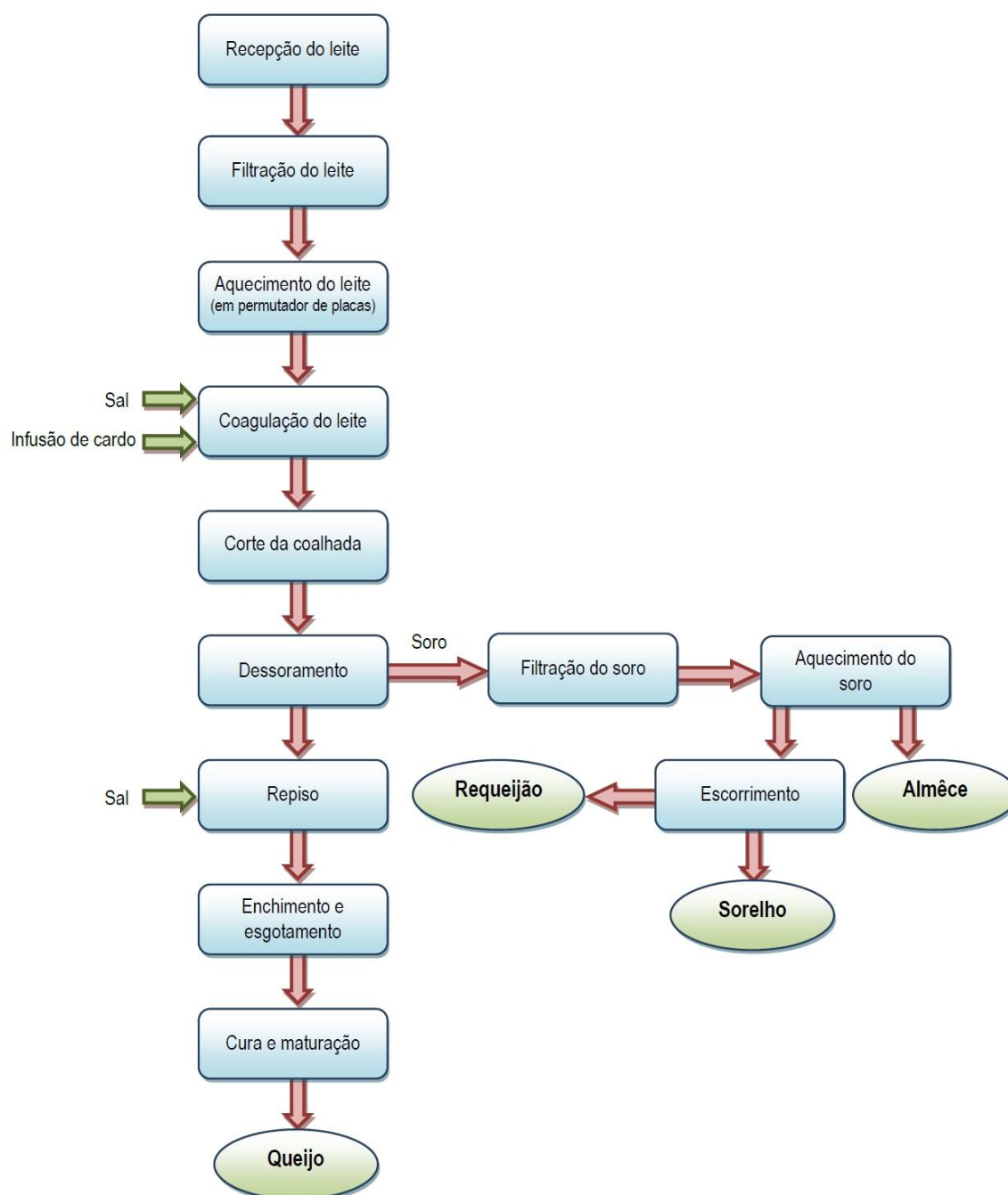


Figura 3.2. Diagrama de fabrico de queijo Serpa e produção de requeijão (fornecido por Ovelheira)

3.2. Caracterização físico-química do lactossoro

Nesta secção incluem-se as várias metodologias adoptadas para a caracterização da amostra de alimentação, desde a amostragem e conservação, ao pré-tratamento e métodos analíticos utilizados na determinação dos vários parâmetros físico-químicos.

3.2.1. Amostragem e conservação das amostras

Neste trabalho colheram-se durante 27 meses e com uma periodicidade de 1 amostra por mês, 27 amostras de lactossoro, todas elas provenientes da queijaria Casa Agrícola de La Féria, a qual pertence à Região Demarcada do queijo Serpa.

Em cada amostragem recolheu-se um volume de lactossoro de 50 L, para os ensaios e 1.5 L, para análises físico-químicas.

As amostras foram recolhidas em bilhas de 50 L imediatamente após o fabrico do queijo, e foram transportadas até ao laboratório. As amostras recolhidas para as análises físico-químicas foram colocadas em malas térmicas.

Das 27 amostras de lactossoro inteiro recolhidas, 25 foram sujeitas ao pré-tratamento descrito na subsecção 3.2.2.. Após o pré-tratamento, obteve-se um volume de cerca de 45.5 L de lactossoro desnatado, do qual se retirou 1.5 L para a realização das análises físico-químicas. Estas, foram realizadas no prazo indicado em cada uma das técnicas de determinação ou então, conservadas de acordo com o procedimento específico aconselhado, o qual envolveu em geral refrigeração a 4°C com adição de conservante, ou congelação a -27 °C.

O lactossoro desnatado, sempre que não foi possível ser ultrafiltrado no dia a seguir à colheita, foi congelado, numa câmara de congelação, à temperatura de -27°C. Quando foi possível o seu processamento no dia seguinte, foi conservado numa câmara de refrigeração, a 4°C, até ao seu processamento, por ultrafiltração.

Às amostras dos permeados da ultrafiltração, para serem posteriormente sujeitas a nanofiltração, foi adicionado azida de sódio para evitar a sua contaminação biológica, conforme o procedimento adoptado por Jeantet *et al.* (2000), tendo sido então congeladas, em câmara de congelação, à temperatura de -27°C.

3.2.2. Pré-tratamento

Os pré-tratamentos que se utilizam para o leite e em fluidos derivados do leite, que vão ser submetidos a filtração por membranas, têm como finalidade minimizar a sua colmatação a longo prazo, prolongando o seu tempo de vida e melhorando a sua eficiência, através de uma menor redução dos fluxos de permeado. Na secção 2.3.1.2. já foi apresentada uma breve revisão bibliográfica dos pré-tratamentos mais utilizados para o lactossoro. A selecção do pré-tratamento depende não só do tipo de amostra, como também do destino final pretendido para os produtos obtidos. Dado que, neste trabalho, um dos objectivos a atingir foi a preparação de concentrados proteicos para produção de requeijão, cuja qualidade foi comparada com a do requeijão tradicional, procurou-se minimizar o número de pré-tratamentos de forma a alterar o menos possível o lactossoro inteiro inicial. Assim, como o lactossoro recolhido continha visivelmente vários finos de caseína, os quais poderiam causar bloqueamento dos poros das membranas, fez-se inicialmente uma pré-filtração, com panos de algodão, idênticos aos usados no fabrico requeijão tradicional. Em seguida, uma vez que os lípidos podem causar problemas de colmatação das membranas a longo prazo, de acordo com Pouliot e Jelen (1995) e, também porque este trabalho se inseriu num Projecto, no qual se pretendia a recuperação da matéria gorda do lactossoro para a produção de manteiga de ovelha, efectuou-se o desnate do lactossoro, para a separação da nata. Assim, após a separação dos finos de caseína, o lactossoro foi aquecido até uma temperatura de 35°C e depois desnatado numa centrífuga desnatadeira, da marca Westfalia, com uma capacidade de 50 L, a uma velocidade de 1380 rpm. De acordo com Pouliot e Jelen (1995), a operação de centrifugação pode, para além de remover os lípidos eliminar também restos de caseína e bactérias. Após cada desnate, retiraram-se amostras de lactossoro desnatado para analisar a sua composição físico-química, a fim de avaliar o efeito do pré-tratamento na variação da composição do lactossoro inicial. Para além disso, o conhecimento da sua composição era fundamental, já que os ensaios de ultrafiltração foram realizados com lactossoro desnatado. No total, analisaram-se 25 amostras de lactossoro desnatado, correspondentes aos 25 processos de desnate efectuados.

A eficiência do pré-tratamento, foi determinada em relação aos componentes: matéria gorda, sólidos em suspensão totais e sólidos totais, dado que são estes parâmetros os mais afectados por este pré-tratamento. A eficiência, η , define-se como:

$$\eta = \frac{m_{Ai} - m_{Af}}{m_{Ai}} \quad [3.2.1.]$$

onde: m_{Ai} e m_{Af} representam, respectivamente, as massas do componente A presente na amostra inicial (antes do pré-tratamento) e final (após o pré-tratamento)

3.2.3. Métodos analíticos

As amostras de lactossoro inteiro e de lactossoro desnatado foram caracterizadas em termos físico-químicos e microbiológicos. Dado não existirem normas específicas para a caracterização do lactossoro, adaptaram-se as normas referentes ao leite.

As determinações físico-químicas efectuadas foram: pH, condutividade eléctrica, densidade relativa, viscosidade, lactose, sólidos totais, sólidos suspensos totais, azoto total e proteína bruta, matéria gorda, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloretos e ortofosfatos. O pH foi medido num potenciómetro de bancada, da marca Metrohm, com um eléctrodo de vidro combinado, também Metrohm, à temperatura de referência de 25°C. A condutividade eléctrica foi medida num condutímetro, da marca Metrohm, modelo 644, com uma célula de constante $c = 0,73 \text{ cm}^{-1}$, da marca Metrohm, à temperatura de 20°C. A densidade relativa à temperatura de 20°C foi determinada de acordo com o método descrito na Norma Portuguesa 474 (1983). A viscosidade dinâmica foi medida à temperatura de 25 °C, num viscosímetro da marca Viscotester VT 550, com um sensor NV, acoplado com um banho de aquecimento da Haake K10. O azoto total foi determinado pelo método de referência de Kjeldahl, sendo a proteína bruta calculada a partir da determinação do azoto total, multiplicando a concentração deste pelo factor 6.38, de acordo com a Norma Portuguesa nº 1986 (1991). A lactose foi determinada de acordo com a Norma Portuguesa nº 675 (1986) no lactossoro desnatado, nos concentrados e permeados da ultrafiltração e nos concentrados da nanofiltração. Nos permeados da nanofiltração, uma vez que a técnica descrita na Norma Portuguesa nº 675 (1986) não tinha sensibilidade para a determinação, a concentração de lactose foi

obtida por cálculo, conforme sugerido por (Jeantet *et al.*, 2000) de acordo com o balanço seguinte:

$$\text{Lactose} = \text{Sólidos totais} - \text{Proteína} - \text{Cinzas}$$

Nos ensaios com os solutos de referência, a lactose foi determinada através da carência química de oxigénio (CQO), uma vez que a concentração de lactose utilizada nestes ensaios é baixa pelo que a utilização da Norma Portuguesa nº 675 (1986) não permite a obtenção de valores rigorosos e reprodutíveis. Os sólidos totais (ou resíduo seco) foram determinados pelo método gravimétrico, descrito em AOAC (1990). Os sólidos suspensos totais foram determinados também por gravimetria, de acordo com o procedimento descrito em APHA (American Public Health Association), (1985). A matéria gorda do lactossoro inteiro foi determinada pelo método de Gerber, de acordo com a Norma Portuguesa NP 469 (1983). A centrifugação da amostra foi efectuada numa centrífuga da Gerber Instruments, modelo K250, a uma velocidade de 1250 rpm, em butirómetros do leite, da Dr. N Gerber. A matéria gorda do lactossoro desnatado foi determinada pelo método de extracção de Soxhlet, descrito em APHA (1985), uma vez que o método de Gerber não tinha sensibilidade para a determinação da matéria gorda no lactossoro desnatado. Para a extracção usou-se um equipamento da Tecator Soxtec System HT e o solvente utilizado foi o n-hexano. O sódio e o potássio foram determinados por fotometria de chama de emissão, de acordo com o procedimento descrito por Gonçalves (1983). Usou-se na determinação um fotómetro da Corning, modelo 410, com os filtros apropriados para o sódio e potássio, respectivamente. O cálcio e o magnésio foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica, de acordo com o procedimento descrito por Gonçalves (1983). As determinações foram efectuadas num espectrofotómetro de absorção atómica, da marca Thermo Jarrell Ash, com chama de ar/acetileno, com características oxidantes. A determinação dos cloretos nas amostras foi efectuada pelo método de Charpentier-Volhard, de acordo com a Norma Portuguesa 471 (1983). Os ortofosfatos foram determinados de acordo com o método espectrofotométrico do molibdato de amónio, conforme o procedimento descrito em APHA (1985). A absorvância das soluções padrão e das amostras foi lida ao comprimento de onda de 470 nm.

3.3. Permeação de soluções de referência

Nesta secção são apresentadas as características principais dos solutos de referência, os métodos analíticos utilizados na sua determinação, assim como todo o desenvolvimento experimental envolvido na realização dos ensaios de permeação com as soluções destes solutos.

3.3.1. Soluções de referência

Foram utilizadas soluções aquosas binárias de solutos orgânicos em ensaios de caracterização das membranas de ultrafiltração, para determinar os pesos moleculares de corte (“cut-off”) e raios médios de poro. Para tal, usaram-se vários macrosolutos de peso molecular crescente, designadamente polietilenoglicóis (PEG) 600, 1000, 4000 e dextranos 10000 e 40000 Da. Estes solutos são muito utilizados porque existem numa gama larga de distribuição de pesos moleculares e, como são neutros, apresentam uma fraca tendência para a adsorção à superfície das membranas (Mulder, 1996).

Para as membranas de nanofiltração foram realizados ensaios de permeação com soluções de D⁺-(glucose), lactose e de vários electrólitos, cloreto de sódio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio, para avaliar a retenção das membranas à lactose e aos sais monovalentes e bivalentes.

As especificações dos solutos de referência encontram-se na tabela 3.3.1. As soluções com estes solutos foram preparadas com água desionizada.

Tabela 3.3.1. Especificações dos solutos de referência

Soluto	Fórmula química	Massa molar (g mol ⁻¹)	Marca/pureza
PEG 600	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	570-630	Merck/para síntese
PEG 1000	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	950-1050	Merck/para síntese
PEG 4000	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	3500-4500	Merck/para síntese
Dextran 10000		10000	Amersham Biosciences
Dextran 40000		40000	Amersham Biosciences
D+-(glucose)			Merck/p.a.
Lactose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.30	Merck/p.a.
Cloreto de sódio	NaCl	58.44	Merck/p.a.
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	142.04	Merck/p.a.
Sulfato de magnésio	MgSO ₄		Merck/p.a.

3.3.2. Métodos de análise

As análises dos solutos macromoleculares (PEG's e dextrans) foram efectuadas recorrendo à determinação da carência química de oxigénio (CQO), por oxidação química com dicromato de potássio, realizada num termoreactor Velp tipo ECO 6, e posterior titulação do dicromato remanescente, de acordo com o procedimento descrito em APHA (1985).

A lactose e a D+-(glucose) foram também analisadas por determinação do CQO. O método gravimétrico (processo de Munson e Walker) utilizado para a determinação da lactose no lactossoro é pouco rigoroso e reprodutível para teores de lactose muito baixos, como é o caso da concentração de lactose na solução de referência utilizada (2000 mg L⁻¹).

Os sais foram determinados por condutimetria, tendo-se previamente obtido as rectas de calibração necessárias para a conversão de condutividade em concentração, as quais são apresentadas em anexo (Anexo 1).

3.3.3. Instalação de permeação

A instalação de permeação é uma instalação comercial, Lab-unit M20, da Alfa Laval, Dinamarca, com uma área superficial de membrana que varia entre 0.036 m^2 (área mínima) e 0.72 m^2 (área máxima). Trata-se duma instalação muito versátil que permite operar em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, concebida para operar em modo descontínuo. Dado que estas operações exigem gamas de pressões diversas são fornecidos dois conjuntos de manómetros, com sensibilidade adequada para trabalhar a baixas pressões (para a MF e UF) e a pressões elevadas (NF e OI). Uma representação esquemática da instalação é apresentada na figura 3.3.1.

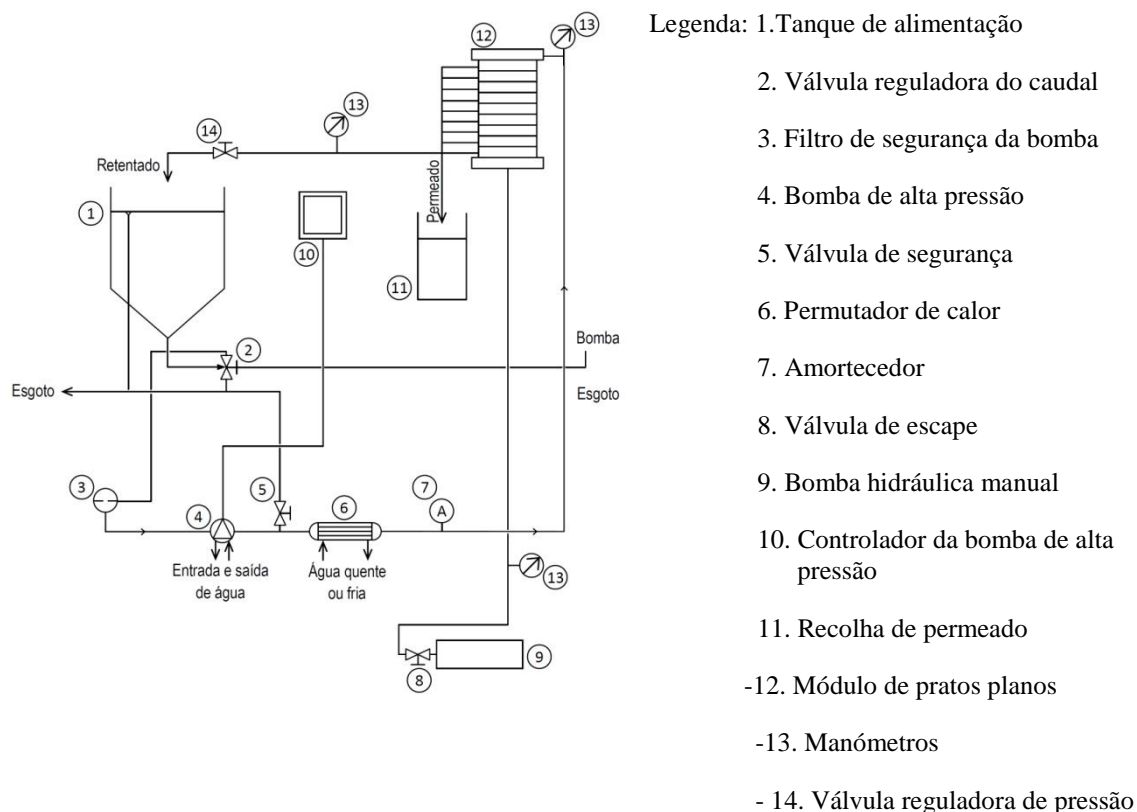


Figura 3.3.1. Representação esquemática da instalação Lab-unit M20, fornecida pela Alfa Laval

A célula de permeação é constituída por um módulo de pratos planos (“plate and frame”) (12) em que as membranas se agrupam aos pares, ou seja, ambas as membranas assentam na parte superior e inferior dum mesmo prato colectores de permeado (“sanduíche”). Os pratos são separados por espaçadores que funcionam como câmaras de alimentação de 0.5 mm de altura, encontrando-se divididos em 30 canais, de forma a proporcionar um escoamento uniforme e, consequentemente melhorando a transferência de massa na camada adjacente à membrana. O primeiro e últimos discos colocados no módulo devem ser espaçadores.

Em cada prato existem colectores individuais para o permeado, o que permite testar membranas diferentes em simultâneo. Uma vez que a área superficial de cada membrana é de 0.018 m^2 , o número de pratos utilizado permite determinar a área superficial de membrana total, a qual poderá variar entre 0.036 m^2 (1 prato) até 0.72 m^2 (20 pratos). Os pratos de suporte e os espaçadores são de polissulfona e a estrutura do

módulo é fabricada em aço inoxidável, sendo pois adequado para trabalhar com fluidos alimentares. Um esquema destas secções é apresentado na figura 3.3.2.

A unidade possui um sistema hidráulico que permite comprimir o módulo de partos planos, tornando-o perfeitamente estanque.

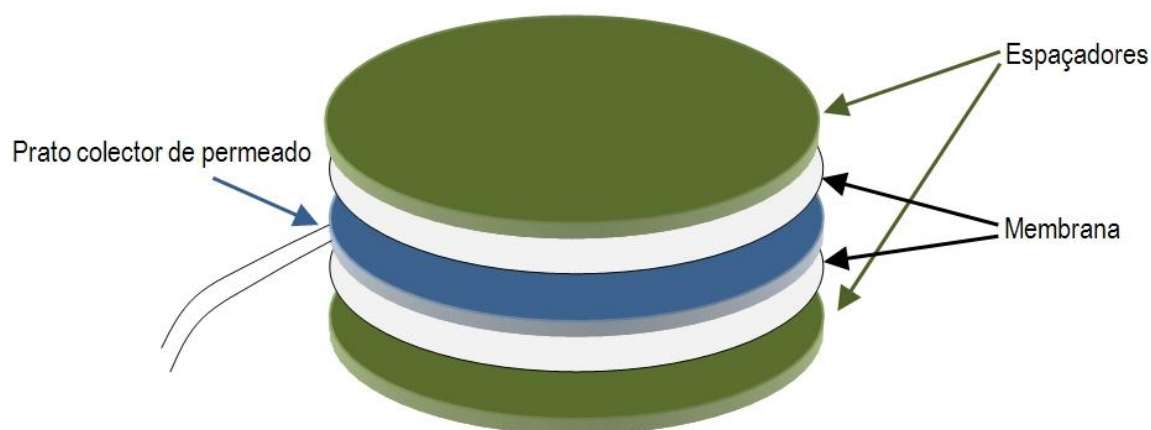


Figura 3.3.2.. Unidade básica da célula de permeação da instalação Lab-unit M20

3.3.4. Membranas de ultrafiltração e de nanofiltração

As membranas de ultrafiltração testadas foram membranas porosas de natureza orgânica, designadas por GR81PP, GR61PP e ETNA10PP e comercializadas pela firma Alfa-Laval. As membranas da série GR (GR81PP e GR61PP) são compósitas, constituídas por uma fina camada de polissulfona, suportada sobre polipropileno (Palacio *et al*, 2001). As membranas ETNA10PP, têm como suporte uma membrana de ultrafiltração assimétrica fabricada em fluoreto de polivinilideno, revestido por um material celulósico (fluoreto de polivinilideno modificado), de acordo com Jönsson and Jönsson (1995). Algumas características destas membranas são indicadas na tabela 3.3.2.

Tabela 3.3.2. .Algumas características das membranas de UF

Membrana	Limite de exclusão molecular ⁽¹⁾ (MWCO), Da	Permeabilidade hidráulica ⁽²⁾ (L/m ² hbar)	Gamas recomendadas		
			pH	Pressão (bar)	Temperatura(°C)
GR81PP	10000	25 – 75	1-13	1-10	0-75
GR61PP	20000	62 – 87	1-13	1-10	0-75
ETNA10PP	10000		1-11	1-10	0-60

⁽¹⁾ O limite de exclusão molecular apresentado na tabela é o indicado pelo fabricante.

⁽²⁾ Medida a 4 bar, ao fim de 1 hora (Palacio *et al*, 2001).

A selecção destas três membranas teve por base o facto dos pesos moleculares das proteínas maioritárias do lactossoro, β -Lactoglobulina e α -Lactalbumina, serem respectivamente 18400 Da e 14200 Da e de se considerar que o mecanismo de separação devia ser predominantemente de natureza estereoquímica, aproximação usualmente utilizada em ultrafiltração. Por outro lado, estas membranas são também recomendadas, pelo próprio fabricante, para a ultrafiltração de leite e derivados.

As membranas de nanofiltração utilizadas são designadas por NFT50 (NF99, actualmente) e foram comercializadas também pela Alfa-Laval (Dinamarca). Estas membranas são constituídas por três camadas, duas de suporte (polissulfona sobre poliéster) e uma camada activa constituída por poliamida semi-aromática (polipiperazina) (Nilsson *et al.*, 2008). Alguns autores como Schaep e Vandecasteele (2001) observaram que a polipiperazina continha grupos funcionais carboxílicos e amina.

Algumas características destas membranas são apresentadas na tabela 3.3.3.

Tabela 3.3.3.. Características das membranas de nanofiltração

Membrana	Rejeição aos sais	Limite de exclusão molecular (MWCO), Da	Ponto isoelétrico	Gamas recomendadas ⁽¹⁾		
				Pressão pH	Temperatura	
NFT50 (NF99)	$\geq 99\%$, MgSO ₄ (1)	150 ⁽²⁾	4.2 ± 0.2 ⁽²⁾	P _{máx.} = 55 bar, (processamento);	50 °C (temperatura máxima)	2 < pH < 10 (processamento);
						1 < pH < 11.5 (limpeza)
				P _{máx.} = 10 bar, (limpeza)		

(1) – indicado pelo fabricante; (2) – (Teixeira *et al.*, 2005).

O limite de exclusão molecular, que consta na tabela 3.3.3., foi determinado por um método idêntico ao descrito no ponto 3.4.2. desta tese e utilizado neste trabalho para a mesma determinação nas membranas de ultrafiltração ensaiadas.

Embora tenham sido utilizadas membranas de idêntica referência (NFT50) verificou-se, através de determinações da permeabilidade hidráulica, que as membranas utilizadas nos primeiros ensaios eram diferentes das seguintes, designando-se então as primeiras por NFT50-1^a geração e as segundas por NFT50-2^a geração.

3.3.5. Procedimento e condições operatórias

As membranas foram montadas no módulo e comprimidas, de acordo com as especificações indicadas no Manual do fabricante. De seguida foram sujeitas a um ciclo de lavagem e desinfecção, durante o qual a instalação funcionou em modo de

recirculação total (o concentrado e permeado são devolvidos ao tanque de alimentação), permeando em primeiro lugar água desionizada, a fim de remover o material de protecção que se encontra na superfície das membranas e, depois, um conjunto de reagentes de limpeza adequados ao tipo de membrana. O ciclo de lavagem/limpeza e desinfecção, designado usualmente por “CIP” (cleaning in place), encontra-se descrito na secção 3.3.6.

Após lavagem e desinfecção, realizou-se a compactação das membranas. Esta etapa consiste em permear água desionizada, em modo de recirculação total, durante um período de 3 horas, a uma pressão 20% superior à pressão de trabalho máxima a utilizar nos ensaios posteriores. O objectivo deste procedimento é minimizar alterações da estrutura das membranas durante os ensaios.

O procedimento geral de funcionamento da instalação envolve quatro fases: arranque, estabilização, recolha de amostras e paragem de operação, a seguir sucintamente descritas.

Para o arranque, a válvula reguladora da pressão (14) deve ser completamente aberta e, só depois, fechada parcialmente. Dá-se então início ao funcionamento da bomba de fluxo cruzado, subindo gradualmente a velocidade de circulação de forma a permitir a saída do ar existente nas tubagens e equipamento e, simultaneamente, pressionar as membranas firmemente contra os pratos suporte. No caso de se pretender variar a velocidade da bomba, deve usar-se o painel controlador central. Acertar então a pressão desejada, rodando a válvula (14) até atingir o valor de pressão requerido.

Durante o período de estabilização, recircular o permeado para o tanque de alimentação durante 30 minutos para permitir estabilizar as condições de operação do sistema, designadamente a pressão, o caudal de circulação, a temperatura e a concentração das correntes de alimentação e permeado.

Após estabilização, o permeado é recolhido, sendo registado o tempo de permeação lido com um cronómetro. O fluxo volumétrico de permeação é obtido pela razão entre o volume de permeado recolhido (V_p) e o produto do tempo de permeação gasto (t) pela área útil da membrana (A_m), ou seja:

$$J_v \left(\text{m s}^{-1} \right) = \frac{V_p \left(\text{m}^3 \right)}{t \left(\text{s} \right) A_m \left(\text{m}^2 \right)} \quad [3.3.1.]$$

O volume de permeado recolhido é um compromisso entre o volume mínimo necessário para a análise e o volume máximo que pode ser usado para que não ocorram alterações significativas na concentração da solução de alimentação. Faz-se também recolha da solução de alimentação antes e depois da colheita de permeado, para determinar o coeficiente de rejeição observado, de acordo com a equação [2.4.1.]. A concentração da alimentação C_b foi obtida pela média aritmética das concentrações no início e fim do ensaio.

Após a operação é realizado um ciclo de lavagem e limpeza com a instalação em funcionamento (CIP, “cleaning in place”), de acordo com o procedimento indicado na tabela 3.3.4.

Para desligar a instalação, a válvula reguladora de pressão(14) deve ser enroscada no sentido de ficar quase completamente aberta. Desliga-se então o motor da bomba e, de seguida, fecha-se a água.

Os ensaios de ultrafiltração com as soluções dos macrosolutos orgânicos (PEG's e dextranos), de concentração 0.50 kg m^{-3} foram realizados à pressão constante de $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, à temperatura de 25°C e a um caudal de circulação de $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (10.0 L min^{-1}), o qual corresponde a uma velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} ($Re = 1004$). A relação entre o caudal de circulação e a velocidade de circulação para a instalação de trabalho utilizada, assim como a determinação do número de Reynolds encontra-se descrita no Anexo 3. A duração destes ensaios foi de 30 minutos para cada um dos solutos. As condições operatórias utilizadas, assim como o facto de se usarem soluções muito diluídas, tem por objectivo minimizar (ou mesmo eliminar) quaisquer problemas de polarização de concentração.

Os ensaios de nanofiltração, realizados com as soluções de lactose e dos sais, de concentração 2.00 kg m^{-3} , foram realizados à pressão de 9 bar, à temperatura de 25°C e a um caudal de circulação de $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, tendo decorrido também durante 30 minutos para cada um dos solutos ensaiados.

Após cada ensaio com as soluções de referência, as membranas foram lavadas com água desionizada, tendo-se no final medido o fluxo à água, a fim de verificar se não tinham ocorrido quaisquer problemas de colmatção.

3.3.6. Lavagem e desinfecção das membranas

A lavagem/limpeza e desinfecção das membranas, antes e depois dos ensaios, decorreu de acordo com o procedimento sintetizado na tabela 3.3.4., no qual se respeitaram os limites de pressão, temperatura, pH e concentrações indicados pelo fabricante, para os tipos de membrana utilizados. O procedimento completo só se aplicou nos ensaios com as amostras, dado não ter sido necessário no caso da permeação das soluções de referência, onde a lavagem apenas com água desionizada foi eficaz na recuperação da permeabilidade hidráulica inicial.

Realizaram-se inicialmente três lavagens sucessivas com água desionizada, de qualidade adequada, de acordo com as especificações do fabricante. Entre cada duas limpezas sucessivas com reagentes, fez-se um enxaguamento com água destilada, para remover do sistema os reagentes utilizados. Os reagentes circularam na instalação a uma velocidade de 0.94 m s^{-1} , durante 30 minutos.

A realização do CIP no final das operações de UF e NF com amostras realizou-se sempre que se verificou que a permeabilidade hidráulica da membrana após a operação era inferior a 95% da sua permeabilidade hidráulica inicial.

Tabela 3.3.4. Condições experimentais utilizadas na limpeza e desinfecção das membranas

Tipo de membrana			
Operação	GR81PP e GR61PP	ETNA10PP	NFT50 (NF99)
Pressão (bar)	1	1	5
Limpeza			
Temperatura (°C)	50	50	25
Intervalo de pH	1 – 13	1-11.5	2-11
Solução de hidróxido de sódio, (%)	0.40	0.05	0.05

Tabela 3.3.4. (cont.) Condições experimentais utilizadas na limpeza e desinfecção das membranas

Operação	Tipo de membrana		
	GR81PP e GR61PP	ETNA10PP	NFT50 (NF99)
Solução do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (%)	0.50	0.20	0.20
Solução de ácido nítrico (%)	0.25	0.25	0.10
Solução de ácido cítrico (%)	0.50	0.50	0.50
Desinfecção			
Solução de peróxido de hidrogénio (mg/L), a 25°C	1000	1000	1000

3.4. Caracterização de membranas

A caracterização de membranas envolveu as seguintes determinações: permeabilidade hidráulica à água pura, peso molecular de corte (cut-off) e raio médio de poro.

3.4.1. Determinação da permeabilidade hidráulica à água pura

Uma primeira característica das membranas usadas nestas operações controladas pela pressão é a sua capacidade de permeação à água pura, correntemente avaliada pela permeabilidade hidráulica ou coeficiente de permeabilidade, o qual se define como a quantidade permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial de membrana e por unidade de pressão aplicada. Na permeação de solvente puro através de uma membrana, o fluxo volumétrico, J_w , é dado pela equação [2.4.9.], já anteriormente apresentada:

$$J_w = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad [2.4.9.]$$

onde: L_p (m) é a permeabilidade intrínseca da membrana, a qual só depende das suas características morfológicas; μ (Pa.s) é a viscosidade do solvente e ΔP (Pa), a pressão aplicada.

A determinação da permeabilidade hidráulica das membranas de ultrafiltração foi realizada medindo os fluxos de permeação da água desionizada, a várias pressões transmembranares (1.0×10^5 ; 2.0×10^5 ; 3.0×10^5 ; 4.0×10^5 e 6.0×10^5 Pa), à temperatura de 25°C e a uma velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} . De acordo com a equação [2.4.9.], a constante de proporcionalidade, L_p / μ , com unidades no sistema SI de $\text{m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, é a permeabilidade hidráulica ou coeficiente de permeabilidade do solvente e pode ser obtida experimentalmente a partir do declive da recta de ordenada na origem nula, representada por aquela equação. O inverso do coeficiente de permeabilidade intrínseca é a resistência intrínseca da membrana, R_m , expressa em m^{-1} .

A permeabilidade hidráulica das membranas de nanofiltração foi obtida por um processo idêntico, mas medindo os fluxos de permeação à água destilada às pressões transmembranares de 1.0×10^6 , 2.0×10^6 , 3.0×10^6 , 4.0×10^6 Pa e mantendo idênticas condições de temperatura (25 °C) e velocidade de circulação (0.94 m s^{-1}).

3.4.2. Determinação do limite de exclusão molecular (MWCO ou “molecular weight cut-off”)

O limite de exclusão molecular é definido como a massa molar de uma molécula padrão cuja rejeição pela membrana é superior a 90% (Mulder, 1996).

A sua determinação foi realizada através da permeação de soluções diluídas dos solutos de referência, PEG's e dextranos (tabela 3.3.1.), nas condições operatórias

especificadas em 3.3.5. Os resultados das análises das carências químicas de oxigénio, nas amostras recolhidas de concentrados e permeados, permitiu o cálculo dos coeficientes de rejeição aparente, R . O MWCO foi determinado através da intersecção da recta $\log(R/1 - R) = 1$, correspondente à massa molar do soluto que é rejeitado a 90.9%, com a recta obtida pela representação gráfica de $\log(R/1 - R)$ em função da massa molar de solutos de referência, M .

3.4.3. Determinação do raio médio de poro

A permeação das soluções de referência de PEG's e dextranos, nas condições experimentais descritas, permitiu a determinação do raio médio de poro das três membranas de ultrafiltração ensaiadas (GR81PP, GR61PP e ETNA10PP) com base no modelo integrado de permeação proposto nesta tese, no capítulo 5. Uma vez que a aplicação deste modelo exige o conhecimento prévio de propriedades físicas das soluções, designadamente, densidade, viscosidade e difusividade, apresentam-se no anexo 2 estes valores, para cada um dos solutos de referência utilizados. Os cálculos efectuados tendentes à determinação do raio médio de poro apresentam-se no Anexo 4.

3.5. Ultrafiltração do lactossoro

A ultrafiltração do lactossoro desnatado envolveu a realização de ensaios em modo de recirculação (em que o concentrado e permeado são recirculados para o tanque de alimentação) e ensaios em modo de concentração, em que o permeado é recolhido, o que permite a concentração da alimentação.

Os objectivos dos ensaios em modo de recirculação total foram seleccionar as condições operatórias de pressão transmembranar, caudal de circulação (ou velocidade de circulação) e temperatura que permitiam obter maiores fluxos de permeado,

simultaneamente com uma boa selectividade, a qual foi avaliada através da determinação dos coeficientes de retenção aparente.

Com base nos resultados obtidos em modo de recirculação total seleccionou-se a membrana e condições experimentais mais adequadas para a realização dos ensaios de concentração.

Os ensaios de concentração foram realizados com os objectivos de analisar a influência do factor de concentração na eficiência da operação (em termos de fluxos de permeado e coeficientes de retenção aparente), em diferentes condições de pH e temperatura, e também na composição dos concentrados proteicos ulteriormente utilizados para a produção de requeijão.

3.5.1. Ensaios em modo de recirculação total

Os ensaios de ultrafiltração com o lactossoro desnatado foram realizados em modo de recirculação total com as membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP. Em todos os ensaios, usou-se uma área de membrana de 0.072 m^2 , correspondente à utilização de 4 membranas de área unitária 0.018 m^2 .

Nestes ensaios avaliou-se a influência das condições experimentais, nomeadamente da pressão transmembrana aplicada, velocidade de circulação e temperatura nos fluxos de permeado (J_v), nas razões fluxo de permeado/fluxo de água pura (J_v/J_w), as quais são um indicador da presença de fenómenos de polarização de concentração e/ou colmatação, e nas retenções aparentes à proteína bruta e lactose.

O procedimento de operação utilizado foi idêntico ao descrito na secção 3.3.5. para a permeação das soluções de referência e os fluxos volumétricos foram também calculados de acordo com a equação [3.3.1.]. Após cada ensaio, as membranas foram sujeitas ao procedimento de lavagem e desinfecção descrito na tabela 3.3.4. tendo-se depois verificado a sua permeabilidade hidráulica à água desionizada. As mesmas membranas só foram usadas no ensaio seguinte, desde que tivessem recuperado, no mínimo, 95% da sua permeabilidade inicial.

3.5.1.1. Variação da pressão transmembranar e da velocidade de circulação

Para as três membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP, determinaram-se os fluxos volumétricos de permeado, a várias pressões transmembranares (0.6E+5; 1.0E+5; 1.4E+5; 1.6E+5; 2.0E+5; 3.0E+5; 4.0E+5; 5.0E+5; 6.0E+5) Pa, mantendo-se a velocidade de circulação constante. Ensaíram-se três velocidades de circulação (0.47; 0.94; 1.23) m s⁻¹, às quais correspondem os números de Reynolds de 282, 565 e 739, o que indica que o regime de escoamento é laminar. O tempo de estabilização do sistema em cada ensaio (correspondente a um dada pressão e velocidade de circulação) foi de 30 minutos, mantendo-se a temperatura a 25°C. Recolheram-se amostras da alimentação (concentrado) e permeado para analisar e determinar os coeficientes de retenção, conforme já referido. Cada tipo de ensaio (membrana, pressão e velocidade de circulação) foi realizado em triplicado.

Os resultados destes ensaios (fluxos e retenções aparentes), às várias pressões e velocidades de circulação, foram utilizados para a determinação de coeficientes de transferência de massa, usando os métodos da variação de pressão, da variação de velocidade, da pressão osmótica (previamente descritos na secção 2.4.2.1.2.) e também através da correlação de Graetz-Levêque. O objectivo das determinações dos coeficientes de transferência de massa foi a obtenção de retenções intrínsecas experimentais, as quais ao serem comparadas com as retenções intrínsecas calculadas pelo modelo estereoquímico de permeação, permitiram detectar a presença de interacções soluto-membrana, nas diferentes condições operatórias utilizadas, de acordo com a rotina apresentada na figura 5.1.2. e cálculos apresentados no Anexo 5.

3.5.1.2. Variação da temperatura e da pressão transmembranar

Com as membranas ETNA10PP, realizaram-se três ensaios a cada uma das temperaturas: 25°C, 30°C, 45°C e 55°C, nos quais a pressão transmembranar se variou de 1.0E+5 Pa até 5.0E+5 Pa, mantendo uma velocidade de circulação constante e igual a 0.94 m s⁻¹. Para cada par, pressão/temperatura, determinou-se o fluxo de permeado e

analisaram-se amostras de concentrados e permeados, para determinação das retenções aparentes à proteína bruta e lactose.

Os objectivos destes ensaios foram seleccionar a temperatura mais adequada à ultrafiltração do lactossoro com estas membranas, ou seja, aquela que permite obter fluxos de permeado mais elevados e, simultaneamente, reduzir a intensidade dos fenómenos da polarização de concentração e/ou de colmatção das membranas.

3.5.1.3. Determinação da resistência devida à colmatção e das taxas de recuperação dos fluxos de água pura

Após a realização dos ensaios, as membranas foram sujeitas a três lavagens sucessivas com água desionizada, a uma pressão transmembranar de 2.0×10^5 Pa, a uma velocidade média de circulação de 0.94 m s^{-1} e temperatura de 25°C . A seguir, mediram-se os fluxos de água desionizada e compararam-se com os fluxos iniciais, obtidos nas mesmas condições experimentais.

Sendo J_w o fluxo de água desionizada antes do ensaio, determinado a partir da equação [2.4.9.]:

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad [2.4.9.]$$

e designando por J'_w , o fluxo de água desionizada medido após as lavagens sucessivas com água, tem-se:

$$J'_w = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_f)} \quad [3.5.1.]$$

pelo que, igualando as equações [2.4.9.] e [3.5.1.], pode determinar-se a resistência devida à colmatção, R_f .

$$R_f = R_m \left(\frac{J_w}{J'_w} - 1 \right) \quad [3.5.2.]$$

A seguir às lavagens com água desionizada, as membranas foram sujeitas a um ciclo de limpeza e desinfecção completo (CIP), de acordo com a programação apresentada na tabela 3.3.4., medindo-se no final os fluxos de água desionizada.

As taxas de recuperação dos fluxos de água desionizada, TR_{PWF} , foram então calculadas de acordo com a equação:

$$TR_{PWF} = \frac{PWF_f}{PWF_i} \times 100 \quad [3.5.3.]$$

onde: PWF_f e PWF_i são, respectivamente, os fluxos de água pura medidos após o CIP e os fluxos iniciais de água pura.

3.5.2. Ensaio em modo de concentração

Os ensaios em modo de concentração tiveram os objectivos seguintes:

- (i) Estudar a influência do factor de concentração em volume, adiante definido, nos fluxos de permeado e nas retenções aparentes, dado que o aumento de concentração ao longo do ensaio amplifica os fenómenos de polarização de concentração e colmatção.

- (ii) Avaliar a influência do pH nos fluxos de permeado e retenções aparentes às temperaturas de 25 °C e 55 °C, uma vez que estes dois factores (pH e temperatura) afectam os fenómenos de adsorção que podem ocorrer na membrana, como no caso das proteínas, e/ou influenciam a formação de precipitados sobre a mesma, conforme referido na secção 2.3.
- (iii) Produzir concentrados proteicos, a vários factores de concentração em volume (FCV), para avaliar a sua influência nas características físico-químicas e de textura dos requeijões obtidos.

3.5.2.1. Determinação do volume morto da instalação

Quando se efectuam ensaios em modo de concentração, nos quais os factores de concentração são em geral determinados pela redução do volume da alimentação em relação ao volume inicial, é importante conhecer qual a capacidade interna da instalação, em termos de volume de líquido que pode acumular. Desta forma, antes da realização dos ensaios de concentração determinou-se o volume morto da instalação, de acordo com o procedimento seguinte:

- Recirculou-se água desionizada na instalação e, de seguida, retirou-se a água do tanque, sem esvaziar as tubagens. O volume que ficou retido no seu interior é o volume morto, V_m .
- Preparou-se um volume fixo, V_0 , duma solução aquosa de cloreto de sódio, a partir da dissolução duma massa M deste sal em água desionizada. Mediu-se a condutividade a 20°C desta solução.
- Introduziu-se esta solução no tanque de alimentação, deixando-a circular durante cerca de 20 minutos, tendo-se então desligado a instalação e medido a condutividade final da solução, à mesma temperatura.
- A partir da recta de calibração da concentração em função da condutividade (apresentada no Anexo 1), determinou-se a concentração final da solução de cloreto de sódio, C .

O volume morto foi então calculado da forma seguinte:

$$V_m = \frac{M}{C} - V_0 \quad [3.5.4.]$$

3.5.2.2. Variação dos fluxos de permeado e das rejeições aparentes com o factor de concentração em volume

A influência do factor de concentração sobre os fluxos de permeado e retenções aparentes foi analisada através da realização de ensaios de concentração, nos quais se recolheram amostras de concentrados e permeados para os seguintes factores de concentração em volume: 1.8; 2.0; 3.0 e 4.0. Estes ensaios foram todos realizados à pressão transmembranar de 2.0×10^5 Pa, à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} , à temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a um pH de cerca de 6.0. A área de membrana utilizada foi 0.072 m^2 , correspondente à utilização de dois pares de membranas de área unitária 0.018 m^2 .

O factor de concentração em volume (FCV) foi calculado da seguinte forma:

$$\text{FCV} = \frac{V_0}{V_f} = \frac{V_0}{V_0 - V_p} \quad [3.5.5.]$$

onde: V_0 é volume inicial da alimentação; V_f é o volume final de concentrado e V_p , o volume de permeado recolhido.

Recolheram-se concentrados e permeados para os factores de concentração já indicados (1.8; 2.0; 3.0 e 4.0), nos quais se analisou a concentração de proteína bruta, lactose e sólidos totais para determinação das retenções aparentes. Conforme indicado na tabela 3.5.1., os concentrados finais destes ensaios (com $\text{FCV}=4.0$) foram utilizados para fabrico de requeijão.

3.5.2.3. Influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado e coeficientes de rejeição aparente

Para estudar qual a influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparentes realizaram-se ensaios de concentração até um FCV de 2.8, nos quais o pH variou entre cerca de 4.2 e 6.3, à temperatura de 25 °C, pressão transmembrana de 2.0 bar e velocidade de circulação de 0.94 m s⁻¹. A acidificação das amostras foi conseguida mediante a adição duma solução de ácido clorídrico 0.1 N. O mesmo procedimento e condições operatórias foram utilizadas para a realização dos ensaios de concentração à temperatura de 55 °C. Recolheram-se amostras de concentrados e permeados para posterior análise, a dois factores de concentração em volume: 1.8 e 2.8.

Nos concentrados e permeados recolhidos, analisaram-se os parâmetros: pH, sólidos totais, azoto total e proteína bruta, lactose, sódio, potássio, cálcio, magnésio e fosfatos. Com estes resultados, determinaram-se as respectivas rejeições aparentes. Os métodos analíticos utilizados nestas determinações foram idênticos aos anteriormente descritos para as análises do lactossoro desnatado.

O número de concentrados e permeados recolhidos durante os ensaios de ultrafiltração em modo de concentração, assim como a respectiva designação, consta da tabela 3.5.1. Na denominação dos concentrados e permeados, o significado dos símbolos é o seguinte: C₁^{1.8} e P₁^{1.8} designam, por exemplo, o concentrado e permeado 1, obtidos para um factor de concentração em volume de 1.8.

Tabela 3.5.1.- Concentrados e permeados recolhidos aos vários FCV e sua denominação.

Factor de concentração em volume (FCV)	Nº de concentrados proteicos e permeados obtidos	Denominação dos concentrados	Denominação dos permeados
1.8 ⁽¹⁾	10	$C_1^{1,8}, C_2^{1,8}, C_3^{1,8}, C_4^{1,8}, C_5^{1,8}, C_6^{1,8}, C_7^{1,8}, C_8^{1,8}, C_9^{1,8}, C_{10}^{1,8}$.	$P_1^{1,8}, P_2^{1,8}, P_3^{1,8}, P_4^{1,8}, P_5^{1,8}, P_6^{1,8}, P_7^{1,8}, P_8^{1,8}, P_9^{1,8}, P_{10}^{1,8}$.
2.0 ⁽³⁾	3	$C_1^{2,0}, C_2^{2,0}, C_3^{2,0}, C_4^{2,0}$.	$P_1^{2,0}, P_2^{2,0}, P_3^{2,0}, P_4^{2,0}$.
3.0 ⁽²⁾	12	$C_1^{3,0}, C_2^{3,0}, C_3^{3,0}, C_4^{3,0}, C_5^{3,0}, C_6^{3,0}, C_7^{3,0}, C_8^{3,0}, C_9^{3,0}, C_{10}^{3,0}, C_{11}^{3,0}, C_{12}^{3,0}$.	$P_1^{3,0}, P_2^{3,0}, P_3^{3,0}, P_4^{3,0}, P_5^{3,0}, P_6^{3,0}, P_7^{3,0}, P_8^{3,0}, P_9^{3,0}, P_{10}^{3,0}, P_{11}^{3,0}, P_{12}^{3,0}$.
4.0 ⁽³⁾	4	$C_1^{4,0}, C_2^{4,0}, C_3^{4,0}, C_4^{4,0}$.	$P_1^{4,0}, P_2^{4,0}, P_3^{4,0}, P_4^{4,0}$.

⁽¹⁾ Os concentrados $C_7^{1,8}; C_8^{1,8}; C_9^{1,8}$ e $C_{10}^{1,8}$ foram utilizados para a produção de requeijão.

⁽²⁾ Os concentrados $C_8^{3,0}; C_9^{3,0}; C_{11}^{3,0}$ e $C_{12}^{3,0}$ foram utilizados para a produção de requeijão.

⁽³⁾ Os concentrados obtidos para os factores de concentração em volume de 2.0 e 4.0 foram todos utilizados para a produção de requeijão.

3.6. Nanofiltração dos permeados da ultrafiltração do lactossoro

A nanofiltração dos permeados da ultrafiltração foi realizada em modo de recirculação total e em modo de concentração.

Os objectivos dos ensaios em modo de recirculação total foram avaliar a influência das condições operatórias, designadamente de pressão transmembranar e caudal de circulação (ou velocidade de circulação) na eficiência da operação, medida em termos de fluxo de permeado e coeficientes de retenção aparente à lactose e aos minerais.

Nos ensaios de concentração, investigou-se a influência do factor de concentração nos fluxos de permeado, na pureza dos concentrados de lactose obtidos e na composição do permeado final.

3.6.1. Ensaios de recirculação total: influência da pressão e velocidade de circulação nos fluxos de permeado e rejeições aparentes

Os ensaios de recirculação total foram realizados com membranas NFT50 (ou NF99) cujas características estão apresentadas na tabela 3.3.3.

Uma vez que as membranas utilizadas nestes ensaios têm a mesma designação comercial (NFT50) mas permeabilidades hidráulicas muito diferentes, elas passaram a ser nomeadas nesta tese por NFT50-1^a geração e NFT50-2^a geração, sendo as primeiras as membranas de menor permeabilidade hidráulica.

Os ensaios com ambos os tipos de membrana foram realizados a várias pressões transmembranares (10.0×10^5 ; 15.0×10^5 ; 20.0×10^5 ; 25.0×10^5 e 30.0×10^5 Pa), mantendo a velocidade de circulação e a temperatura. Ensaíram-se duas velocidades de circulação (0.94 m s^{-1} e 1.42 m s^{-1}), à temperatura a 25°C , tendo-se o pH mantido constante a cerca de 6.0. O tempo de estabilização, a cada pressão, foi de 30 minutos.

A área de membrana utilizada em todos os ensaios foi 0.072 m^2 .

Os fluxos de permeado foram determinados a partir da equação [3.3.1.], tendo-se recolhido amostras de concentrados e permeados para análise, a uma das pressões ensaiadas e velocidade de circulação. Conforme já referido para os ensaios de ultrafiltração, o volume de amostra recolhido foi sempre o mínimo necessário para a realização das análises, de forma a não alterar a composição da alimentação.

Nas amostras recolhidas, mediu-se o pH, a condutividade (para determinação da concentração dos sais) e efectuaram-se análises às concentrações de azoto total, lactose, sólidos totais e carência química de oxigénio. Os métodos analíticos utilizados foram idênticos aos anteriormente referidos, para os mesmos parâmetros, quer no lactossoro inteiro quer no lactossoro desnatado.

3.6.2. Ensaios em modo de concentração: influência do factor de concentração nos fluxos de permeado e rejeições aparentes

Nos ensaios de concentração estudou-se o efeito do factor de concentração (até um FCV de 2.5) nos fluxos de permeado e nas retenções aparentes. Em todos os ensaios de concentração utilizaram-se as membranas NFT50 -2ª geração, sendo a área de membrana de 0.072 m².

Os ensaios foram realizados a uma pressão transmembranar constante de 30 x 10⁵ Pa, à velocidade de circulação de 1.42 m s⁻¹, à temperatura de 25 °C e pH cerca de 6.0. A alimentação foi concentrada até um factor de concentração em volume de 2.5, tendo-se recolhido amostras de concentrados e permeados para os seguintes FCV's: 1.5; 1.75; 2.0 e 2.5. Uma vez que os permeados da UF utilizados como alimentação foram resultantes da concentração por UF até aos FCV's de 3.0 e 4.0, os concentrados e permeados obtidos vão ser designados de forma diferente: AC e AP são os concentrados e permeados cuja alimentação foi um permeado da UF resultante da concentração até o FCV de 3.0 (alimentação A); BC e BP designam os concentrados e permeados cuja alimentação foi um permeado da UF resultante da concentração até o FCV de 4.0 (alimentação B). A designação de todos os concentrados e permeados obtidos mostra-se na tabela 3.6.1. Na denominação dos concentrados e permeados, o significado dos símbolos é o seguinte: AC₁^{1.5} e AP₁^{1.5} designam, por exemplo, o concentrado e permeado 1, obtidos a partir da alimentação A, para um FCV de 1.5; AC_{1d}^{2.5} e AP_{1d}^{2.5} são o concentrado final 1 (FCV=2.5) diafiltrado e o permeado resultante da diafiltração.

O efeito da diafiltração na purificação dos concentrados finais de lactose (FCV = 2.5) foi investigado em três dos ensaios efectuados. A diafiltração foi realizada nas mesmas condições de operação dos ensaios e adicionando ao tanque de alimentação um volume de água desionizada (neste caso 6.0 x 10⁻³ m³) igual a cerca do triplo do volume de concentrado presente, tendo-se efectuado a permeação até à recolha dum idêntico volume de permeado. Desta forma, os diavolumes utilizados, V_d, foram 3, dado que:

$$V_d = \frac{V_p}{V_0} \quad [3.6.1.]$$

onde: V_p = volume de permeado recolhido durante a diafiltração; V_0 = volume inicial de concentrado antes da diafiltração

Tabela 3.6.1. Concentrados e permeados resultantes da nanofiltração dos permeados da UF

Factor de concentração em volume	Concentrados e permeados obtidos a partir da alimentação A	Concentrados e permeados obtidos a partir da alimentação B	Concentrados e permeados da diafiltração
1.50	$AC_1^{1.5}; AC_2^{1.5}; AC_3^{1.5}$. $AP_1^{1.5}; AP_2^{1.5}; AP_3^{1.5}$.	$BC_1^{1.5}; BC_2^{1.5}; BC_3^{1.5}$. $BP_1^{1.5}; BP_2^{1.5}; BP_3^{1.5}$.	
1.75	$AC_1^{1.75}; AC_2^{1.75}; AC_3^{1.75}$. $AP_1^{1.75}; AP_2^{1.75}; AP_3^{1.75}$.	$BC_1^{1.75}; BC_2^{1.75}; BC_3^{1.75}$. $BP_1^{1.75}; BP_2^{1.75}; BP_3^{1.75}$.	
2.00	$AC_1^{2.0}; AC_2^{2.0}; AC_3^{2.0}$. $AP_1^{2.0}; AP_2^{2.0}; AP_3^{2.0}$.	$BC_1^{2.0}; BC_2^{2.0}; BC_3^{2.0}$. $BP_1^{2.0}; BP_2^{2.0}; BP_3^{2.0}$.	
2.50	$AC_1^{2.5}; AC_2^{2.5}; AC_3^{2.5}$. $AP_1^{2.5}; AP_2^{2.5}; AP_3^{2.5}$.	$BC_1^{2.5}; BC_2^{2.5}; BC_3^{2.5}$. $BP_1^{2.5}; BP_2^{2.5}; BP_3^{2.5}$.	$AC_{1d}^{2.5}; AC_{2d}^{2.5}; AC_{3d}^{2.5}$. $AP_{1d}^{2.5}; AP_{2d}^{2.5}; AP_{3d}^{2.5}$.

Nas amostras de concentrados e permeados efectuaram-se as análises seguintes: pH; lactose; azoto total; azoto não proteico; sólidos totais; cinzas; sódio; potássio; cálcio e magnésio.

O teor de cinzas, este foi determinado por incineração dum volume adequado de amostra numa mufla a 550 °C, de acordo com o método descrito em AOAC (1990). O azoto não proteico foi determinado pelo método de referência de Kjeldahl, modificado. A alteração consistiu em provocar a precipitação prévia das proteínas, por acção do ácido tricloroacético, a 15%, sendo então estas separadas por filtração. Ao filtrado obtido aplicou-se o processo descrito na Norma Portuguesa nº 1986 (1991). Todos os outros parâmetros foram determinados pelos mesmos métodos analíticos utilizados para o lactossoro.

3.7. Produção de requeijão a partir dos concentrados proteicos obtidos por ultrafiltração

A produção de requeijão a partir dos concentrados proteicos produzidos por UF teve por base os seguintes objectivos:

- (i) Avaliar a influência do factor de concentração no rendimento da produção de requeijão, assim como na taxa de recuperação dos vários componentes.
- (ii) Avaliar a influência do factor de concentração na textura e características físico-químicas gerais dos requeijões produzidos.
- (iii) Comparar a textura e as características físico-químicas dos requeijões obtidos, com idênticas propriedades nos requeijões tradicionais.

3.7.1. Processo de produção do requeijão

Para produzir o requeijão mediram-se 2.0 L de concentrado proteico e pesaram-se numa balança técnica da marca Sartorius, com precisão de 0.01. O concentrado foi aquecido até aos 90°C, em placa de aquecimento, com agitação suave. A esta temperatura observou-se a formação de flocos, pelo que a agitação foi desligada e o aquecimento reduzido e prolongado durante dois minutos. Após este tempo, a massa resultante foi filtrada através de panos de algodão (“fraldas”), deixando-se a escorrer durante cerca de 4 horas. O requeijão obtido foi então pesado, na mesma balança técnica, para determinação do rendimento do processo.

Paralelamente realizaram-se ensaios idênticos – ensaios de controlo – com algumas amostras de soro desnatado (alimentação).

Prepararam-se requeijões a partir dos concentrados proteicos obtidos para os diferentes factores de concentração em volume (1.8; 2.0; 3.0 e 4.0).

Na tabela 3.7.1. indica-se o número de requeijões obtidos para cada factor de concentração, assim como o concentrado proteico de origem. Assim, por exemplo, a

designação $Prot_1^{1,8}$ refere-se ao requeijão 1 obtido a partir dum concentrado proteico cujo $FCV = 1.8$. Como se pode observar, produziram-se 18 requeijões, a partir dos diferentes tipos de concentrados proteicos obtidos, distribuídos da forma seguinte: 4 requeijões, a partir de concentrados cujo $FCV=1.8$; 4 requeijões, a partir de concentrados cujo $FCV=2.0$; 5 requeijões, a partir de concentrados cujo $FCV=3.0$ e 5 requeijões, a partir de concentrados cujo $FCV=4$.

Os requeijões obtidos nos ensaios controlo totalizaram um número de 12 e são designados por “Des”, seguido dum número inteiro de 1 até 12.

Tabela 3.7.1. Requeijões produzidos, concentrados proteicos de origem e designação

Concentrado proteico	Factor de concentração	Requeijão	Nº de requeijões
$C_2^{1,8}$	1.8	$Prot_1^{1,8}$ e $Prot_2^{1,8}$	4
$C_8^{1,8}$	1.8	$Prot_3^{1,8}$	
$C_{10}^{1,8}$	1.8	$Prot_4^{1,8}$	
$C_1^{2,0}$	2.0	$Prot_5^{2,0}$	4
$C_2^{2,0}$	2.0	$Prot_6^{2,0}$	
$C_3^{2,0}$	2.0	$Prot_7^{2,0}$ e $Prot_8^{2,0}$	

Tabela 3.7.1.(cont.) Requeijões produzidos, concentrados proteicos de origem e designação

Concentrado proteico	Factor de concentração	Requeijão	Nº de requeijões
$C_7^{3.0}$	3.0	$Prot_9^{3.0}$	5
$C_8^{3.0}$	3.0	$Prot_{10}^{3.0}$	
$C_9^{3.0}$	3.0	$Prot_{11}^{3.0}$	
$C_{11}^{3.0}$	3.0	$Prot_{12}^{3.0}$	
$C_{12}^{3.0}$	3.0	$Prot_{13}^{3.0}$	
$C_1^{4.0}$	4.0	$Prot_{14}^{4.0}$	5
$C_2^{4.0}$	4.0	$Prot_{15}^{4.0}$ e $Prot_{16}^{4.0}$	
$C_3^{4.0}$	4.0	$Prot_{17}^{4.0}$	
$C_4^{4.0}$	4.0	$Prot_{18}^{4.0}$	

3.7.2. Composição físico-química e propriedades texturais dos requeijões

A caracterização físico-química envolveu as determinações seguintes: pH; resíduo seco; cinzas; lactose; azoto total; proteína bruta, matéria gorda, sódio, potássio, cálcio e magnésio.

As propriedades texturais analisadas foram as seguintes: dureza, adesividade e coesividade.

As determinações analíticas realizaram-se nos requeijões produzidos e também em requeijões tradicionais (6 requeijões), para comparação.

3.7.2.1. Métodos analíticos utilizados na caracterização físico-química dos requeijões

Os métodos analíticos utilizados na caracterização físico-química dos requeijões foram idênticos aos usados para os queijos.

O pH foi lido num potenciómetro, da marca Methrom, com um eléctrodo de penetração da mesma marca. O resíduo seco foi determinado de acordo com o processo descrito na Norma Portuguesa 3544 (1987). As cinzas foram determinadas de acordo com o processo descrito em AOAC (1990). A lactose foi determinada de acordo com a Norma Portuguesa 2104 (1988).

O azoto total foi determinado pelo método de Kjeldahl, de acordo com a Norma Portuguesa 1986 (1991). A matéria gorda foi determinada de acordo com a Norma Portuguesa 2105 (1983). Os elementos minerais, tais como, sódio, potássio, cálcio e magnésio foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica, a partir das respectivas cinzas.

3.7.2.2. Métodos analíticos utilizados na avaliação das propriedades texturais

As propriedades texturais dos requeijões foram analisadas no texturómetro, através da realização de testes TPA (“Texture profile analysis”), nos quais se usou uma sonda de ebonite de 10 mm de diâmetro, a qual percorreu uma distância de 10 mm na amostra, a uma velocidade de 1 mm s^{-1} . As amostras de requeijão foram previamente cortadas em fatias (com a forma aproximada dum paralelepípedo) de 20 mm de espessura.

O teste TPA é um teste que ocorre em dois ciclos de compressão ou penetração sucessivos, separados por uma pausa de 5 s. Designa-se vulgarmente por “teste das duas dentadas” (“two bite test”) porque simula, dum ponto de vista reológico, as sensações durante a mastigação e a deglutição.

As propriedades texturais determinadas foram a dureza, a coesividade e a adesividade. A dureza é definida como a força máxima registada no primeiro ciclo de compressão para obter a deformação desejada e exprime-se em newtons no sistema SI.(fig. 3.7.1.). A coesividade é razão entre as áreas A_2/A_1 , as quais representam os trabalhos realizados sobre a amostra durante as duas compressões e é uma grandeza adimensional. Esta propriedade está associada às forças de ligação internas responsáveis pela estrutura do alimento. A adesividade, medida pela área A_3 , define-se como o trabalho necessário para vencer as forças de atracção entre a superfície do alimento e as superfícies com as quais este contacta e tem unidades de N.m.

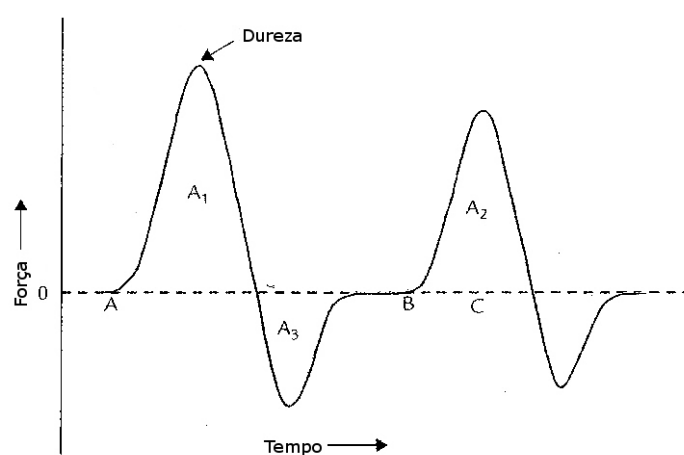


Fig. 3.7.1. Curva típica obtida num texturómetro, durante a realização dum teste TPA
(adaptado de Bourne, 2002)

3.7.3. Influência do factor de concentração no rendimento e na taxa de recuperação dos vários componentes

A fim de avaliar a influência do factor de concentração no rendimento e na taxa de recuperação, determinaram-se estes parâmetros para os vários requeijões produzidos.

O rendimento do processo de produção do requeijão, expresso em percentagem, é definido pela equação:

$$\eta_{\text{requeijão}} = \frac{M_R}{M_C} \times 100$$

[3.7.1.]

onde : M_R = massa de requeijão; M_C = massa de concentrado proteico

A taxa de recuperação do componente X, TR(X), expressa em percentagem mássica, obtém-se através da equação:

$$TR(X) = \frac{M_{XR}}{M_{XC}} \times 100$$

[3.7.2.]

onde : M_{XR} = massa de X no requeijão; M_{XC} = massa de X no concentrado proteico

A análise dos resultados obtidos permitiu avaliar a relação entre o factor de concentração e estes parâmetros.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Caracterização físico-química do lactossoro e do lactossoro desnatado

Na tabela 4.1.1. encontram-se os resultados da caracterização físico-química do lactossoro inteiro e do lactossoro desnatado, sendo apresentados os valores médios obtidos para os vários parâmetros, assim como os respectivos intervalos de confiança a 95%, calculados com base na distribuição t de Student, uma vez que o tamanho da amostra, n, é inferior a 30 (Montgomery, 1994). Para cada um dos parâmetros é indicada a dimensão da amostra (n).

Tabela 4.1.1.-Caracterização físico-química média do lactossoro inteiro e desnatado, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e da dimensão da amostra (n).

Parâmetro	Lactossoro inteiro	n	Lactossoro desnatado	n
pH (25°C)	5.62 ± 0.29	25	5.58 ± 0.28	25
K (S m ⁻¹)	2.09 ± 0.07	23	2.10 ± 0.07	23
ρ (kg m ⁻³)	1035 ± 0.7	22	1037 ± 0.6	22
$\eta^{25^\circ C}$ (Pa.s)	$1.99 \times 10^{-3} \pm$ 1.06×10^{-4}	5	$1.37 \times 10^{-3} \pm$ 1.72×10^{-4}	5
ST (kg m ⁻³) ⁽¹⁾	108.34 ± 4.74	25	87.34 ± 2.36	25
SST (kg m ⁻³) ⁽¹⁾	30.20 ± 3.87	21	4.00 ± 0.71	22
Azoto total (kg m ⁻³)	2.777 ± 0.121	24	2.682 ± 0.109	22
Proteína bruta (kg m ⁻³)	17.74 ± 0.77	22	17.10 ± 0.70	22

Tabela 4.1.1. (cont.) Caracterização físico-química média do lactossoro inteiro e desnatado, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e da dimensão da amostra (n).

Lactose (kg m ⁻³)	52.0 ± 0.9	22	52.1 ± 1.0	22
Matéria gorda (kg m ⁻³)	20.79 ± 4.12	22	0.23 ± 0.04	22
Sódio (kg m ⁻³)	7.138 ± 0.260	22	7.142 ± 0.260	22
Potássio (kg m ⁻³)	0.993 ± 0.045	22	0.991 ± 0.042	22
Cálcio (kg m ⁻³)	0.492 ± 0.023	24	0.474 ± 0.004	24
Magnésio (kg m ⁻³)	0.089 ± 0.005	20	0.087 ± 0.005	20
Cloreto (kg m ⁻³)	7.44 ± 0.44	22	7.54 ± 0.47	22
Ortofosfatos ⁽¹⁾ (kg m ⁻³)	1.43 ± 0.16	18	1.46 ± 0.15	18

Legenda: K- condutividade eléctrica; ρ - massa específica; ST – sólidos totais; SST – sólidos totais em suspensão; ⁽¹⁾- os ortofosfatos no soro do leite aparecem principalmente nas formas HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , sendo o ião monovalente a espécie predominante (Walstra *et al.*, 2001).

4.2. Permeação de água pura e de soluções de solutos de referência

Nesta secção, apresentam-se:

- os resultados experimentais relativos aos fluxos de permeado de água pura em função da pressão transmembranar, para determinação da permeabilidade hidráulica das membranas;

- os resultados de permeação de soluções de solutos de referência para o cálculo do limite de exclusão molecular e do raio médio de poro.

4.2.1. Permeação de água pura

Os fluxos de permeado da água desionizada em função da pressão transmembranar aplicada para as membranas de ultrafiltração e nanofiltração são apresentados nas tabelas 4.2.1. e 4.2.2., respectivamente.

Tabela 4.2.1.- Fluxos de permeado (J_v) da água desionizada em função da pressão transmembranar para as membranas GR81PP, GR61PP e ETNA10PP, medidos a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\langle v \rangle = 0.94\text{ m s}^{-1}$, com uma área superficial de membrana de 0.072 m^2 .

	ETNA10PP	GR81PP	GR61PP
$\Delta P\text{ (Pa)}$	$J_v\text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$J_v\text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$J_v\text{ (m s}^{-1}\text{)}$
1.0E+5	1,31E-05	4.67E-06	8.58E-06
	1,27E-05	4.36E-06	8.67E-06
	1,29E-05	4.69E-06	8.50E-06
2.0E+5	2,23E-05	9.03E-06	1.86E-05
	2,17E-05	8.73E-06	1.87E-05
	2,20E-05	9.08E-06	1.85E-05
3.0E+5	3,07E-05	1.39E-05	2.79E-05
	3,09E-05	1.38E-05	2.81E-05
	3,09E-05	1.42E-05	2.78E-05

Tabela 4.2.1. (cont.) Fluxos de permeado (J_v) da água desionizada em função da pressão transmembranar para as membranas GR81PP, GR61PP e ETNA10PP, medidos a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\langle v \rangle = 0.94\text{ m s}^{-1}$, com uma área superficial de membrana de 0.072 m^2 .

4.0E+5	3,92E-05	1.84E-05	3.66E-05
	3,89E-05	1.84E-05	3.67E-05
	3,90E-05	1.86E-05	3.64E-05
5.0E+5	4,88E-05	2.27E-05	4.44E-05
	4,88E-05	2.25E-05	4.48E-05
	4,88E-05	2.29E-05	4.40E-05
6.0E+5	5,62E-05	2.59E-05	5.06E-05
	5,64E-05	2.58E-05	5.09E-05
	5,61E-05	2.62E-05	5.05E-05

Os resultados experimentais relativos aos fluxos de permeado em função da pressão transmembranar aplicada para as membranas de nanofiltração ensaiadas apresentam-se na tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2.- Fluxos de permeado (J_v) da água desionizada em função da pressão transmembranar para as membranas NFT50 – 1ª geração e NFT50- 2ª geração, medidos a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\langle v \rangle = 0.94\text{ m s}^{-1}$, sendo a área superficial de membrana de 0.072 m^2 .

	NFT50- 1ª geração	NFT50- 2ª geração
$\Delta P\text{ (Pa)}$	$J_v\text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$J_v\text{ (m s}^{-1}\text{)}$
1.00E+6	5.82E-6	1.83E-5
	5.84E-6	1.76E-5
	5.79E-6	1.89E-5

Tabela 4.2.2.(cont.) Fluxos de permeado (J_v) da água desionizada em função da pressão transmembranar para as membranas NFT50 – 1ª geração e NFT50- 2ª geração, medidos a $T = 25^\circ\text{C}$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$), sendo a área superficial de membrana de 0.072 m^2 .

2.00E+6	1.13E-5	3.53E-5
	1.15E-5	3.36E-5
	1.12E-5	3.63E-5
3.00E+6	1.66E-5	5.06E-5
	1.75E-5	4.82E-5
	1.66E-5	5.37E-5
4.00E+6	2.18E-5	6.52E-5
	2.29E-5	6.38E-5
	2.17E-5	6.90E-5

4.2.2. Permeação de soluções de solutos de referência

Na tabela 4.2.3. apresentam-se os fluxos de permeado e coeficientes de rejeição aparente, R , obtidos nos ensaios de permeação com as soluções dos solutos de referência, dextranos e polietilenoglicóis (PEG) de peso molecular crescente na gama de 600 a 40000 Da, para as membranas de ultrafiltração.

Os coeficientes de rejeição aparente para os vários solutos de referência foram calculados a partir das correspondentes concentrações nos concentrados e permeados recolhidos experimentalmente, conforme o procedimento já descrito anteriormente.

Tabela 4.2.3. - Resultados dos ensaios de UF realizados com os solutos de referência, obtidos nas condições: $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$; $C_b = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$; $\Delta P = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$; área superficial de membrana = 0.072 m^2 .

Membrana	Soluto de referência	R	$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
ETNAPP	PEG 600	0.07	1.45E-5
»	PEG 1000	0.11	1.47E-5
»	PEG 4000	0.32	1.51E-5
»	DT 10000	0.88	1.50E-5
»	DT 40000	0.93	1.52E-5
GR81PP	PEG 600	0.09	3.88E-6
»	PEG 1000	0.18	3.90E-6
»	PEG 4000	0.49	4.08E-6
»	DT 10000	0.92	4.12E-6
»	DT 40000	0.98	4.18E-6
GR61PP	PEG 600	0.03	7.78E-6
»	PEG 1000	0.07	7.96E-6
»	PEG 4000	0.21	8.09E-6
»	DT 10000	0.59	8.46E-6
»	DT 40000	0.99	8.61E-6

Os resultados obtidos na nanofiltração de soluções de solutos de referência, D+(glucose), lactose e sais monovalentes e bivalentes, são apresentados na tabela 4.2.4.

Tabela 4.2.4. Fluxos de permeado e rejeições aparentes obtidos nos ensaios de NF com os solutos de referência, nas condições: $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$; $C_b = 2.0 \text{ kg m}^{-3}$; $\Delta P = 9.0 \times 10^5 \text{ Pa}$; área superficial de membrana = 0.072 m^2 .

Membrana	Soluto de referência	R	$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
NFT 50 – 1ª geração	Lactose	1.000	-
»	Cloreto de sódio	0.745	-
»	Sulfato de sódio	0.952	-
»	Sulfato de magnésio	0.982	-
NFT 50 – 2ª geração	D+-(glucose)	0.945	1.28E-5
»	Lactose	1.000	1.28E-5
»	Cloreto de sódio	0.742	1.54E-5
»	Sulfato de sódio	0.917	1.40E-5
»	Sulfato de magnésio	0.944	1.29E-5

Os resultados obtidos com ambas as membranas ensaiadas mostram que elas apresentam uma retenção aparente ao cloreto de sódio inferior à retenção aparente observada para os sais bivalentes testados (sulfato de sódio e sulfato de magnésio) e retenções aparentes muito elevadas aos solutos orgânicos testados (lactose e D+-(glucose), comportamento este característico das membranas de nanofiltração (Mulder, 1996).

Estes resultados irão ser utilizados para a determinação dos limites de exclusão molecular e raios médios de poro das membranas, conforme descrito no capítulo anterior.

4.3. Ultrafiltração do lactossoro

Nesta secção são apresentados os resultados experimentais obtidos durante a ultrafiltração do lactossoro, quer em modo de recirculação total, quer em modo de concentração.

4.3.1. Ensaio em modo de recirculação total

Nos ensaios em modo de recirculação total mediram-se os fluxos de permeado, em diferentes condições de pressão transmembranar e velocidade de circulação. Estes ensaios foram realizados com as três membranas seguintes: ETNA10PP, GR81PP e GR61PP.

Mediram-se também os fluxos de permeado em modo de recirculação total, a diferentes temperaturas, com as membranas ETNA10PP.

Nas amostras de concentrados e permeados recolhidas às várias pressões, velocidades de circulação e temperaturas analisaram-se os seguintes parâmetros: proteína bruta, lactose e sólidos totais. Com os resultados obtidos calcularam-se os coeficientes de retenção aparente para cada um dos referidos componentes.

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas das subsecções seguintes.

4.3.1.1. Fluxos de permeado do lactossoro a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação

Os fluxos experimentais de permeado, medidos às diferentes pressões (6.00E+4; 1.00E+5; 1.400E+5; 1.60E+5; 2.00E+5; 3.00E+5; 4.00E+5; 5.00E+5 e 6.00E+5 Pa) e velocidades de circulação (0.47, 0.94 e 1.23 m s⁻¹) estão apresentados nas tabelas 5.3.1., 5.3.2. e 5.3.3., para as membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP, respectivamente.

Tabela 4.3.1. – Fluxos de permeado do lactossoro a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas ETNA10PP.

ΔP (Pa)	J_v (m s ⁻¹)		
	$v = 0.47$ m s ⁻¹	$v = 0.94$ m s ⁻¹	$v = 1.23$ m s ⁻¹
6.00E+4	4.64E-6	-	-
«	4.68E-6	-	-
«	4.57E-6	-	-
1.00E+5	8.49E-6	9.75E-6	9.75E-6
«	8.53E-6	9.74E-6	9.73E-6
«	8.51E-6	9.76E-6	9.76E-6
1.40E+5	9.02E-6	1.15E-5	1.12E-5
«	9.11E-6	1.10E-5	1.16E-5
«	8.96E-6	1.18E-5	1.17E-5
1.60E+5	9.45E-6	1.30E-5	1.28E-5
«	9.49E-6	1.24E-5	1.32E-5
«	9.41E-6	1.23E-5	1.24E-5
2.00E+5	9.80E-6	1.43E-5	1.51E-5
«	9.76E-6	1.41E-5	1.54E-5
«	9.83E-6	1.44E-5	1.49E-5
3.00E+5	9.88E-6	1.53E-5	1.61E-5

Tabela 4.3.1. (cont.) Fluxos de permeado do lactossoro a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas ETNA10PP.

«	9.81E-6	1.56E-5	1.60E-5
«	9.94E-6	1.51E-5	1.63E-5
4.00E+5	9.89E-6	1.55E-5	1.65E-5
«	9.86E-6	1.56E-5	1.64E-5
«	9.80E-6	1.57E-5	1.63E-5
5.00E+5	9.87E-6	1.56E-5	1.64E-5
«	9.85E-6	1.55E-5	1.65E-5
«	9.79E-6	1.56E-5	1.64E-5
6.00E+5	-	1.56E-5	1.64E-5
«	-	1.57E-5	1.66E-5
«	-	1.55E-5	1.63E-5

Na tabela 4.3.2. apresentam-se os fluxos de permeado, às várias pressões transmembranares e velocidades de circulação referentes às membranas GR81PP.

Tabela 4.3.2. – Fluxos de permeado de lactossoro a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR81PP.

ΔP (Pa)	J_v (m s ⁻¹)		
	$v = 0.47$ m s ⁻¹	$v = 0.94$ m s ⁻¹	$v = 1.23$ m s ⁻¹
1.00E+5	1.09E-6	1.66E-6	-
«	1.10E-6	1.62E-6	-
«	1.02E-6	1.68E-6	-
2.00E+5	2.25E-6	2.73E-6	2.69E-6
«	2.22E-6	2.84E-6	2.61E-6
«	2.19E-6	2.71E-6	2.65E-6
3.00E+5	2.82E-6	3.94E-6	3.52E-6
«	2.94E-6	4.01E-6	3.55E-6
«	2.85E-6	3.93E-6	3.58E-6
4.00E+5	3.68E-6	4.99E-6	4.68E-6
«	3.77E-6	5.03E-6	4.75E-6
«	3.73E-6	4.97E-6	4.70E-6
5.00E+5	4.03E-6	5.67E-6	5.48E-6
«	4.07E-6	5.74E-6	5.65E-6
«	4.02E-6	5.65E-6	5.58E-6
6.00E+5	4.16E-6	6.47E-6	6.39E-6
«	4.19E-6	6.49E-6	6.34E-6
«	4.14E-6	6.39E-6	6.45E-6

Na tabela 4.3.3. apresentam-se os fluxos de permeado, às várias pressões transmembranares e velocidades de circulação referentes às membranas GR61PP.

Tabela 4.3.3. Fluxos de permeado do lactossoro, a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR61PP.

ΔP (Pa)	J_v (m s ⁻¹)		
	$v = 0.47$ m s ⁻¹	$v = 0.94$ m s ⁻¹	$v = 1.23$ m s ⁻¹
1.00E+5	2.20E-6	2.47E-6	-
«	2.14E-6	2.53E-6	-
«	2.18E-6	2.51E-6	-
2.00E+5	4.10E-6	4.96E-6	4.98E-6
«	3.97E-6	5.08E-6	4.83E-6
«	4.02E-6	5.05E-6	5.02E-6
3.00E+5	5.98E-6	7.25E-6	7.12E-6
«	6.10E-6	7.16E-6	6.76E-6
«	6.02E-6	6.99E-6	7.01E-6
4.00E+5	7.79E-6	9.04E-6	8.90E-6
«	7.42E-6	8.95E-6	8.67E-6
«	7.72E-6	8.77E-6	8.66E-6
5.00E+5	8.90E-6	1.03E-5	9.97E-6
«	8.77E-6	1.08E-5	1.02E-5
«	8.92E-6	1.10E-5	1.00E-5
6.00E+5	9.84E-6	1.29E-5	1.19E-5
«	9.71E-6	1.21E-5	1.12E-5
«	9.70E-6	1.25E-5	1.15E-5

4.3.1.2. Variação dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais com a pressão e a velocidade de circulação

Nas tabelas 4.3.4. a 4.3.6. apresentam-se os valores dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais, obtidos nas diversas condições experimentais de pressão e velocidade de circulação, para as membranas estudadas.

Tabela 4.3.4. Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas ETNA10PP.

ΔP (Pa)	$\langle v_{cir} \rangle$ (ms^{-1})	R_p	R_L	R_{ST}
6.00E+4	0.47	0.897	0.017	0.158
«	0.47	0.908	0.019	0.162
«	0.47	0.890	0.019	0.154
1.00E+5	0.47	0.915	0.031	0.158
«	0.94	0.895	0.029	0.176
«	1.23	0.889	0.029	0.182
«	0.47	0.914	0.031	0.162
«	0.94	0.900	0.026	0.181
«	1.23	0.907	0.033	0.187
«	0.47	0.908	0.024	0.154
«	0.94	0.889	0.026	0.169
«	1.23	0.877	0.031	0.176
2.00E+5	0.47	0.945	0.071	0.198
«	0.94	0.923	0.064	0.197
«	1.23	0.915	0.055	0.201
«	0.47	0.948	0.085	0.205

Tabela 4.3.4. (cont.) Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas ETNA10PP.

«	0.94	0.909	0.052	0.201
«	1.23	0.927	0.057	0.207
«	0.47	0.942	0.076	0.191
«	0.94	0.929	0.069	0.189
«	1.23	0.898	0.052	0.196
3.00E+5	0.47	0.946	0.114	0.233
«	0.94	0.935	0.112	0.220
«	1.23	0.929	0.103	0.238
«	0.47	0.954	0.116	0.246
«	0.94	0.942	0.102	0.204
«	1.23	0.942	0.107	0.243
«	0.47	0.941	0.109	0.224
«	0.94	0.929	0.105	0.212
«	1.23	0.923	0.111	0.234
4.00E+5	0.47	0.947	0.198	0.278
«	0.94	0.949	0.156	0.227
«	1.23	0.942	0.155	0.270
«	0.47	0.948	0.196	0.281
«	0.94	0.948	0.149	0.232
«	1.23	0.948	0.145	0.295
«	0.47	0.948	0.188	0.273
«	0.94	0.942	0.145	0.232
«	1.23	0.937	0.147	0.262
5.00E+5	0.47	0.954	0.215	0.297
«	0.94	0.937	0.188	0.235
«	1.23	0.936	0.186	0.295

Tabela 4.3.4. (cont.) Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas ETNA10PP.

5.00E+5	1.23	0.942	0.180	0.302
«	0.47	0.949	0.217	0.291
«	0.94	0.937	0.178	0.244
«	1.23	0.930	0.178	0.290
6.00E+5	0.94	0.962	0.245	0.288
«	1.23	0.959	0.210	0.312
«	0.94	0.968	0.180	0.292
«	1.23	0.968	0.219	0.319
«	0.94	0.962	0.192	0.284
«	1.23	0.950	0.209	0.298

Tabela 4.3.5. – Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR81PP.

ΔP (Pa)	$\langle v_{\text{cir}} \rangle$ (ms^{-1})	R_p	R_L	R_{ST}
1.00E+5	0.47	0.964	0.091	0.262
«	0.94	0.896	0.105	0.260
«	0.47	0.959	0.087	0.279
«	0.94	0.902	0.110	0.273
«	0.47	0.961	0.092	0.258
«	0.94	0.895	0.102	0.254
2.00E+5	0.47	0.981	0.175	0.298
«	0.94	0.910	0.141	0.291
«	1.23	0.936	0.114	0.258
«	0.47	0.978	0.169	0.305

Tabela 4.3.5. (cont.) Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR81PP.

	«	0.94	0.915	0.153	0.299
	«	1.23	0.945	0.124	0.262
	«	0.47	0.980	0.181	0.294
	«	0.94	0.919	0.138	0.285
	«	1.23	0.929	0.109	0.253
3.00E+5		0.47	0.975	0.211	0.318
	«	0.94	0.924	0.159	0.314
	«	1.23	0.965	0.154	0.298
	«	0.47	0.976	0.215	0.324
	«	0.94	0.931	0.163	0.327
	«	1.23	0.971	0.161	0.302
	«	0.47	0.980	0.199	0.311
	«	0.94	0.918	0.154	0.301
	«	1.23	0.954	0.149	0.291
4.00E+5		0.47	0.981	0.252	0.338
	«	0.94	0.937	0.181	0.334
	«	1.23	0.972	0.197	0.332
	«	0.47	0.981	0.268	0.342
4.00E+5		0.94	0.945	0.192	0.342
	«	1.23	0.981	0.203	0.341
	«	0.47	0.982	0.247	0.331
	«	0.94	0.933	0.175	0.331
	«	1.23	0.969	0.191	0.324
5.00E+5		0.47	0.983	0.297	0.357
	«	0.94	0.956	0.252	0.386

Tabela 4.3.5. (cont.) Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR81PP.

«	1.23	0.973	0.252	0.374
«	0.47	0.982	0.303	0.362
«	0.94	0.961	0.263	0.391
«	1.23	0.985	0.259	0.385
«	0.47	0.983	0.293	0.350
«	0.94	0.952	0.249	0.380
«	1.23	0.967	0.246	0.370
6.00E+5	0.47	0.985	0.324	0.418
«	0.94	0.957	0.275	0.406
«	1.23	0.980	0.285	0.402
«	0.47	0.985	0.345	0.427
«	0.94	0.968	0.280	0.412
«	1.23	0.987	0.290	0.412
«	0.47	0.986	0.318	0.410
«	0.94	0.951	0.271	0.394
«	1.23	0.975	0.283	0.393

Tabela 4.3.6. – Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR61PP.

ΔP (Pa)	$\langle v_{\text{cir}} \rangle$ (ms^{-1})	R_p	R_L	R_{ST}
1.00E+5	0.47	0.918	0.058	0.255
«	0.94	0.895	0.064	0.239
«	0.47	0.925	0.064	0.261
«	0.94	0.902	0.072	0.245

Tabela 4.3.6. (cont.) Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR61PP.

«	0.47	0.913	0.052	0.249
«	0.94	0.881	0.056	0.231
2.00E+5	0.47	0.938	0.101	0.290
«	0.94	0.905	0.116	0.276
«	1.23	0.972	0.133	0.296
«	0.47	0.942	0.112	0.296
«	0.94	0.910	0.114	0.282
«	1.23	0.969	0.139	0.304
«	0.47	0.934	0.097	0.284
«	0.94	0.897	0.119	0.271
«	1.23	0.976	0.128	0.291
3.00E+5	0.47	0.951	0.149	0.326
«	0.94	0.922	0.154	0.305
«	1.23	0.980	0.202	0.371
«	0.47	0.959	0.156	0.334
«	0.94	0.928	0.147	0.311
«	1.23	0.983	0.207	0.387
«	0.47	0.947	0.142	0.319
«	0.94	0.918	0.163	0.298
«	1.23	0.978	0.198	0.365
4.00E+5	0.47	0.945	0.190	0.350
«	0.94	0.926	0.207	0.338
«	1.23	1.000	0.355	0.487
«	0.47	0.956	0.196	0.358
«	0.94	0.932	0.213	0.365
«	1.23	0.998	0.348	0.503

Tabela 4.3.6. (cont.) Coeficientes de rejeição aparente obtidos a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura de 25°C, com as membranas GR61PP.

«	0.47	0.941	0.187	0.346
«	0.94	0.921	0.195	0.329
«	1.23	0.999	0.362	0.480
5.00E+5	0.47	0.957	0.224	0.379
«	0.94	0.943	0.231	0.344
«	1.23	1.000	0.365	0.458
«	0.47	0.963	0.235	0.383
«	0.94	0.951	0.246	0.356
«	1.23	0.999	0.374	0.467
«	0.47	0.952	0.218	0.371
«	0.94	0.938	0.226	0.338
«	1.23	0.998	0.359	0.451
6.00E+5	0.47	0.958	0.256	0.399
«	0.94	0.954	0.264	0.354
«	1.23	1.000	0.407	0.461
«	0.47	0.963	0.263	0.402
«	0.94	0.964	0.269	0.363
«	1.23	0.998	0.412	0.476
«	0.47	0.953	0.251	0.394
«	0.94	0.949	0.258	0.349
«	1.23	1.000	0.396	0.458

4.3.1.3. Variação dos fluxos de permeado e dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta e lactose com a pressão e temperatura, nas membranas ETNA10PP

Os fluxos dos permeados medidos às várias pressões e temperaturas, à velocidade de circulação constante de 0.94 ms^{-1} , são apresentados na tabela 4.3.7. Os resultados experimentais relativos aos fluxos medidos a 25°C , nas mesmas condições de pressão e velocidade de circulação, já se encontram expostos na tabela 4.3.1.

Estes ensaios foram apenas realizados com as membranas ETNA10PP, uma vez que estas foram as membranas seleccionadas para os ensaios de produção de concentrados proteicos, pelas razões expostas em 6.3.1.3.

Tabela 4.3.7. Fluxos de permeado de lactossoro, a várias pressões transmembranares e temperaturas, à velocidade de circulação de 0.94 ms^{-1} , com as membranas ETNA10PP.

	$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$		
$\Delta P \text{ (Pa)}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$	$T = 45^{\circ}\text{C}$	$T = 55^{\circ}\text{C}$
1.00E+5	1,11E-05	7,09E-06	5,95E-06
«	1,14E-05	6,95E-06	6,02E-06
«	1,10E-05	7,14E-06	5,89E-06
1.40E+5	1,33E-05	8,96E-06	6,86E-06
«	1,29E-05	9,11E-06	6,94E-06
«	1,37E-05	8,87E-06	6,74E-06
1.60E+5	1,43E-05	1,00E-05	7,98E-06
«	1,48E-05	1,15E-05	8,40E-06
«	1,37E-05	9,97E-06	7,68E-06
2.00E+5	1,58E-05	1,11E-05	9,25E-06

Tabela 4.3.7. (cont). Fluxos de permeado de lactossoro, a várias pressões transmembranares e temperaturas, à velocidade de circulação de 0.94 ms^{-1} , com as membranas ETNA10PP.

		$J_v (\text{m s}^{-1})$	
$\Delta P (\text{Pa})$	$T = 30^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$	$T = 55^\circ\text{C}$
«	1,64E-05	1,26E-05	9,36E-06
«	1,47E-05	1,04E-05	8,89E-06
3.00E+5	1,81E-05	1,36E-05	1,10E-05
«	1,86E-05	1,39E-05	1,24E-05
«	1,79E-05	1,29E-05	9,98E-06
4.00E+5	1,89E-05	1,55E-05	1,22E-05
«	1,94E-05	1,59E-05	1,37E-05
«	1,87E-05	1,50E-05	1,12E-05
5.00E+5	1,95E-05	1,69E-05	1,29E-05
«	2,01E-05	1,74E-05	1,46E-05
«	1,93E-05	1,68E-05	1,20E-05

Os resultados obtidos referentes aos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta e à lactose, determinados às diversas temperaturas analisadas, são apresentados na tabela 4.3.8.

Tabela 4.3.8. – Coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta e lactose obtidos a várias temperaturas com as membranas ETNA10PP, para $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$.

ΔP (Pa)	T (°C)	R_p	R_L
1.00E+5	25	0.895	0.029
«	30	0.883	0.017
«	45	0.880	0.050
«	55	0.899	0.192
«	25	0.900	0.026
«	30	0.893	0.016
«	45	0.896	0.048
«	55	0.897	0.196
«	25	0.889	0.026
«	30	0.886	0.019
«	45	0.885	0.054
«	55	0.886	0.189
2.00E+5	25	0.923	0.064
«	30	0.924	0.058
«	45	0.924	0.099
«	55	0.939	0.210
«	25	0.909	0.052
«	30	0.965	0.062
«	45	0.937	0.102
«	55	0.945	0.214
«	25	0.929	0.069
«	30	0.938	0.057
«	45	0.927	0.098
«	55	0.961	0.207
3.00E+5	25	0.935	0.112

Tabela 4.3.8 (cont.). – Coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta e lactose obtidos a várias temperaturas com as membranas ETNA10PP, para $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$.

ΔP (Pa)	T (°C)	R_p	R_L
«	30	0.942	0.140
«	45	0.977	0.215
«	55	0.962	0.294
«	25	0.942	0.102
«	30	0.937	0.136
«	45	0.986	0.218
«	55	0.965	0.293
«	25	0.929	0.105
«	30	0.965	0.143
«	45	0.975	0.211
«	55	0.960	0.291
4.00E+5	25	0.949	0.156
«	30	0.946	0.154
«	45	0.974	0.255
«	55	0.978	0.332
«	25	0.948	0.149
«	30	0.958	0.149
«	45	0.987	0.258
«	55	0.982	0.337
«	25	0.942	0.145
«	30	0.976	0.157
«	45	0.976	0.251
«	55	0.971	0.329
5.00E+5	25	0.937	0.188
«	30	0.938	0.152

Tabela 4.3.8 (cont.). – Coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta e lactose obtidos a várias temperaturas com as membranas ETNA10PP, para $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$.

ΔP (Pa)	T (°C)	R_p	R_L
«	45	0.973	0.235
«	55	0.964	0.342
«	25	0.943	0.178
«	30	0.959	0.156
«	45	0.965	0.238
«	55	0.968	0.346
«	25	0.937	0.178
«	30	0.975	0.150
«	45	0.976	0.232
«	55	0.970	0.339

4.3.2. Ensaio em modo de concentração com as membranas ETNA10PP

Nos ensaios de concentração estudou-se o efeito do aumento de concentração, do pH e temperatura nos fluxos de permeado e selectividades.

4.3.2.1. Determinação do volume morto da instalação LabUnit M20

O volume morto da instalação foi determinado de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3. A partir da condutividade da solução de cloreto de sódio obteve-se a sua concentração através da recta de calibração para este sal, apresentada no Anexo 1 (equação A.1.1.).

O resultado obtido é apresentado na tabela 4.3.9.

Tabela 4.3.9. - Determinação do volume morto da instalação LabUnit M20

$V_0 \text{ (m}^3\text{)}$	$K_{NaCl}^{20^\circ C} \text{ (mS cm}^{-1}\text{)}$	$C_{NaCl} \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$	$M \text{ (kg)}$	$V_m \text{ (m}^3\text{)}$
2.91E-3	1.52	6.33E-1	3.00E-3	1.80E-3

4.3.2.2. Influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado

Os resultados referentes aos ensaios nos quais se mediram os fluxos de permeado em diferentes condições de pH, para as temperaturas de 25 °C e 55 °C estão apresentados nas tabelas 4.3.10. e 4.3.11.

Tabela 4.3.10.- Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para ensaios realizados a pH's diferentes nas condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5 \text{ Pa}$; $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$						
FCV	pH = 4.21	pH = 4.69	pH = 4.97	pH = 5.06	pH = 5.11	pH = 6.24
1.04	1.47E-5	1.33E-5	1.47E-5	1.10E-5	1.31E-5	1.42E-5
1.09	1.46E-5	1.28E-5	1.40E-5	1.03E-5	1.16E-5	1.32E-5
1.13	1.41E-5	1.25E-5	1.39E-5	1.04E-5	1.16E-5	1.29E-5
1.17		1.21E-5				
1.19	1.39E-5		1.39E-5	9.96E-6	1.10E-5	1.29E-5
1.25	1.38E-5	1.20E-5	1.34E-5	9.77E-6	1.09E-5	1.25E-5

1.30		1.21E-5		1.01E-5		
1.32	1.42E-5		1.38E-5		1.06E-5	1.27E-5
1.37		1.22E-5		9.49E-6		
1.39	1.36E-5	1.20E-5	1.32E-5		1.06E-5	1.21E-5
1.45	1.36E-5			9.30E-6		
1.47		1.18E-5	1.31E-5		1.00E-5	1.18E-5

Tabela 4.3.10. (cont.) Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para ensaios realizados a pH's diferentes nas condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $v = 0.94$ m s⁻¹ e T = 25 °C.

J _v (ms ⁻¹)						
FCV	pH = 4.21	pH = 4.69	pH = 4.97	pH = 5.06	pH = 5.11	pH = 6.27
1.51	1.31E-5			9.32E-6		
1.53			1.29E-5			1.18E-5
1.56		1.18E-5			9.68E-6	
1.60	1.34E-5		1.27E-5	9.02E-6		
1.64		1.19E-5				1.15E-5
1.71	1.31E-5			9.11E-6	9.64E-6	
1.75			1.28E-5			1.17E-5
1.80		1.18E-5			9.54E-6	
1.87	1.32E-5			8.79E-6		
1.90		1.15E-5	1.25E-5			1.13E-5
1.96					9.03E-6	
2.01	1.27E-5			8.54E-6		
2.04		1.17E-5	1.25E-5			
2.12					8.95E-6	
2.19	1.28E-5			8.57E-6		
2.26		1.15E-5	1.22E-5			1.07E-5
2.51	1.25E-5	1.13E-5	1.19E-5	8.24E-6		1.04E-5

Tabela 4.3.10. (cont.) - Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para ensaios realizados a pH's diferentes nas condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$J_v (\text{ms}^{-1})$						
FCV	pH = 4.21	pH = 4.69	pH = 4.97	pH = 5.06	pH = 5.11	pH = 6.24
2.73	1.25E-5	1.13E-5		8.01E-6	8.29E-6	
2.80			1.12E-5			9.94E-6

Tabela 4.3.11. - Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para ensaios realizados a pH's diferentes nas condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$J_v (\text{ms}^{-1})$				
FCV	pH = 4.21	pH = 4.69	pH = 4.97	pH = 6.24
1.04	7.41E-6	1.17E-5	9.16E-6	1.27E-5
1.08	6.93E-6		8.43E-6	1.15E-5
1.10		1.04E-5		
1.13	6.31E-6	9.78E-6	8.12E-6	1.12E-5
1.18	6.12E-6	9.31E-6	8.06E-6	1.10E-5
1.23	5.99E-6			
1.25		9.15E-6	7.81E-6	1.08E-5
1.29	5.85E-6		8.00E-6	
1.31		9.09E-6		1.10E-5
1.35	5.72E-6			
1.37			7.64E-6	
1.38		8.56E-6		1.05E-5
1.43	5.65E-6			

Tabela 4.3.11. (cont.) Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para ensaios realizados a pH's diferentes nas condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

FCV	$J_v (\text{ms}^{-1})$			
	pH = 4.21	pH = 4.69	pH = 4.97	pH = 6.24
1.46	5.60E-6	8.33E-6	7.38E-6	1.02E-5
1.49			7.33E-6	
1.51		7.96E-6		1.02E-5
1.55	5.52E-6			
1.60		8.02E-6	7.26E-6	1.00E-5
1.64	5.65E-6			
1.69			7.14E-6	
1.71		7.87E-6		1.00E-5
1.82	5.52E-6			
1.89			7.06E-6	
1.92		7.79E-6		9.75E-6
1.96	5.35E-6			
2.08		7.54E-6		9.51E-6
2.12	5.51E-6		6.93E-6	
2.22			6.88E-6	
2.27		7.48E-6		9.66E-6
2.30	5.27E-6			
2.44			6.53E-6	
2.50		7.37E-6		9.24E-6
2.52	5.25E-6			

Tabela 4.3.11. (cont.) Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para ensaios realizados a pH's diferentes nas condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$J_v (\text{ms}^{-1})$				
FCV	pH = 4.21	pH = 4.69	pH = 4.97	pH = 6.24
2.71	5.17E-6		6.28E-6	
2.77		7.18E-6		9.14E-6
2.93			6.07E-6	
3.02		6.63E-6		8.75E-6

4.3.2.3. Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado

A influência do factor de concentração em volume e, portanto, da concentração, foi estudada até um factor de concentração de 4.0, em ensaios realizados à pressão transmembranar de $2.0E+5$ Pa, à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} , à temperatura de 30°C , sendo o pH de cerca de 6.0.

Os resultados experimentais obtidos estão apresentados nas tabelas 4.3.12. a 4.3.15.

Tabela 4.3.12. Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 1.8, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$J_v (\text{ms}^{-1})$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.01	1.37E-5	1.34E-5	1.32E-5	1.25E-5
1.03	1.26E-5	1.29E-5	1.22E-5	1.24E-5
1.04	1.25E-5	1.24E-5	1.21E-5	1.22E-5
1.05	1.26E-5	1.25E-5	1.21E-5	1.21E-5
1.06	1.24E-5	1.20E-5		

Tabela 4.3.12. (cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 1.8, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.07	1.23E-5	1.22E-5	1.21E-5	1.18E-5
1.09	1.23E-5	1.21E-5		1.18E-5
1.10	1.19E-5	1.21E-5	1.17E-5	1.21E-5
1.12	1.17E-5	1.19E-5	1.14E-5	1.17E-5
1.14	1.15E-5	1.19E-5	1.13E-5	
1.15	1.15E-5	1.17E-5		1.10E-5
1.18			1.13E-5	1.14E-5
1.20	1.10E-5	1.16E-5		
1.22	1.11E-5	1.12E-5	1.12E-5	1.07E-5
1.25	1.09E-5	1.07E-5	1.06E-5	
1.28	1.07E-5	1.08E-5	1.02E-5	
1.30	1.07E-5			1.07E-5
1.33	1.06E-5	1.06E-5	1.04E-5	1.03E-5
1.36	1.03E-5	1.03E-5		1.04E-5
1.39	1.04E-5		1.01E-5	
1.40		1.02E-5		1.02E-5
1.43	1.01E-5	1.03E-5	9.90E-6	
1.47	9.90E-6	9.99E-6		
1.48		9.86E-6	9.89E-6	9.91E-6
1.50	9.90E-6	9.85E-6		
1.54		9.90E-6	9.86E-6	
1.58	9.86E-6			9.87E-6
1.60		9.72E-6	9.82E-6	
1.63	9.64E-6	9.66E-6		9.85E-6

Tabela 4.3.12. (cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 1.8, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.67	9.66E-6	9.17E-6	9.35E-6	9.93E-6
1.72	9.46E-6			9.56E-6
1.74		9.57E-6	9.46E-6	
1.80	9.44E-6	9.50E-6	9.43E-6	9.41E-6

Tabela 4.3.13. Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 2.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.01	1.37E-5	1.35E-5	1.33E-5	1.35E-5
1.02	1.32E-5	1.24E-5	1.26E-5	1.29E-5
1.03	1.30E-5	1.25E-5	1.24E-5	1.27E-5
1.04	1.29E-5	1.21E-5	1.24E-5	1.26E-5
1.05	1.27E-5	1.19E-5	1.23E-5	1.27E-5
1.07	1.25E-5	1.17E-5	1.21E-5	1.25E-5
1.09	1.23E-5	1.16E-5	1.21E-5	1.24E-5
1.11	1.22E-5	1.15E-5	1.15E-5	1.22E-5
1.13	1.19E-5	1.14E-5	1.22E-5	1.19E-5
1.15		1.13E-5	1.16E-5	1.18E-5
1.18	1.17E-5	1.12E-5	1.15E-5	1.17E-5
1.21	1.16E-5	1.09E-5	1.14E-5	1.15E-5
1.24	1.14E-5	1.07E-5	1.11E-5	1.15E-5
1.27	1.13E-5	1.07E-5	1.12E-5	1.11E-5

Tabela 4.3.13. (cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 2.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.30		1.05E-5	1.11E-5	1.10E-5
1.33	1.11E-5	1.04E-5	1.10E-5	1.10E-5
1.36	1.09E-5	1.03E-5	1.07E-5	1.07E-5
1.40	1.07E-5	1.01E-5	1.07E-5	1.05E-5
1.44	1.05E-5	1.00E-5	1.07E-5	1.02E-5
1.48		9.90E-6	1.06E-5	1.01E-5
1.52	1.04E-5	9.86E-6	1.04E-5	9.99E-6
1.57	1.03E-5	9.77E-6	1.02E-5	9.99E-6
1.62		9.57E-6	9.86E-5	9.88E-6
1.67		9.53E-6	1.03E-5	9.79E-6
1.72	9.84E-6	9.51E-6	9.68E-6	9.69E-6
1.78	9.87E-6	9.46E-6		
1.84	9.78E-6	9.35E-6	9.96E-6	9.43E-6
1.91		9.30E-6	9.70E-6	9.37E-6
2.00	9.48E-6	9.19E-6	9.63E-6	9.35E-6

Tabela 4.3.14. - Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 3.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.01	1.34E-5	1.29E-5	1.34E-5	1.35E-5
1.02	1.29E-5	1.25E-5	1.26E-5	1.25E-5
1.03	1.19E-5	1.28E-5	1.27E-5	1.21E-5

Tabela 4.3.14.(cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 3.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.04	1.26E-5	1.13E-5	1.27E-5	1.22E-5
1.05	1.24E-5	1.19E-5	1.25E-5	1.20E-5
1.07	1.23E-5	1.24E-5	1.24E-5	1.21E-5
1.10	1.20E-5	1.21E-5	1.19E-5	1.20E-5
1.11	1.19E-5	1.18E-5	1.21E-5	1.20E-5
1.13	1.16E-5	1.17E-5	1.18E-5	1.20E-5
1.16	1.18E-5	1.12E-5	1.13E-5	1.19E-5
1.18	1.16E-5	1.23E-5	1.12E-5	1.13E-5
1.21	1.18E-5	1.12E-5	1.12E-5	1.16E-5
1.24	1.17E-5	1.14E-5	1.14E-5	1.11E-5
1.27	1.11E-5	1.10E-5	1.13E-5	1.11E-5
1.30	1.06E-5	1.09E-5	1.07E-5	1.15E-5
1.34	1.06E-5	1.07E-5	1.08E-5	1.13E-5
1.37	1.09E-5	1.06E-5	1.07E-5	1.11E-5
1.41	1.08E-5	1.04E-5	1.07E-5	1.10E-5
1.45	1.08E-5	1.04E-5	1.06E-5	1.10E-5
1.49	1.07E-5	1.03E-5	1.05E-5	1.09E-5
1.53	1.07E-5	1.03E-5	1.04E-5	1.08E-5
1.58	1.06E-5	1.03E-5	1.01E-5	1.07E-5
1.63	1.05E-5	1.02E-5	9.99E-6	1.07E-5
1.68	1.04E-5	9.98E-6	9.98E-6	1.05E-5
1.74	1.02E-5	9.97E-6	9.96E-6	1.03E-5
1.80	1.01E-5	9.95E-6	9.95E-6	1.01E-5
1.86	9.97E-6	9.91E-6	9.91E-6	9.99E-6

Tabela 4.3.14.(cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 3.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.93	9.26E-6	9.13E-6	9.17E-6	9.35E-6
2.13	9.03E-6	8.99E-6	8.91E-6	9.08E-6
2.38	8.85E-6	8.59E-6	8.60E-6	8.98E-6
2.69	8.36E-6	8.43E-6	8.37E-6	8.48E-6
3.00	7.95E-6	7.81E-6	7.45E-6	7.85E-6

Tabela 4.3.15. Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 4.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.00	1.44E-5	1.42E-5	1.44E-5	1.44E-5
1.01	1.38E-5	1.37E-5	1.39E-5	1.40E-5
1.02	1.36E-5	1.35E-5	1.38E-5	1.35E-5
1.03	1.35E-5	1.33E-5	1.36E-5	1.34E-5
1.04	1.34E-5	1.34E-5	1.35E-5	1.35E-5
1.05	1.28E-5	1.30E-5	1.32E-5	1.32E-5
1.06	1.39E-5	1.37E-5	1.38E-5	1.36E-5
1.07	1.32E-5	1.33E-5	1.34E-5	
1.08	1.27E-5	1.29E-5	1.30E-5	1.34E-5
1.09	1.28E-5	1.27E-5	1.30E-5	1.30E-5
1.10	1.28E-5	1.26E-5	1.28E-5	1.29E-5
1.11	1.26E-5	1.26E-5	1.28E-5	1.30E-5
1.12	1.25E-5	1.24E-5	1.25E-5	1.26E-5

Tabela 4.3.15. (cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 4.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
1.13	1.25E-5	1.24E-5	1.26E-5	
1.14	1.23E-5	1.22E-5	1.29E-5	1.28E-5
1.15	1.24E-5	1.21E-5	1.22E-5	1.26E-5
1.17	1.24E-5	1.20E-5	1.26E-5	1.24E-5
1.18	1.21E-5	1.22E-5	1.26E-5	1.26E-5
1.19	1.21E-5	1.23E-5	1.23E-5	1.26E-5
1.20	1.20E-5	1.21E-5	1.24E-5	1.25E-5
1.22	1.20E-5	1.19E-5	1.21E-5	1.23E-5
1.23	1.23E-5	1.24E-5	1.26E-5	1.23E-5
1.24	1.16E-5	1.18E-5	1.22E-5	1.23E-5
1.26	1.18E-5	1.17E-5	1.20E-5	
1.27	1.14E-5	1.15E-5	1.17E-5	1.19E-5
1.29	1.14E-5	1.15E-5	1.19E-5	1.23E-5
1.32	1.13E-5	1.16E-5	1.17E-5	1.20E-5
1.36	1.11E-5	1.14E-5	1.17E-5	1.16E-5
1.41	1.13E-5	1.13E-5	1.18E-5	
1.45	1.08E-5	1.04E-5	1.11E-5	1.12E-5
1.50	1.07E-5	1.08E-5	1.10E-5	1.11E-5
1.55	1.05E-5	1.07E-5	1.10E-5	1.08E-5
1.61	1.07E-5	1.08E-5	1.10E-5	
1.67		1.06E-5	1.09E-5	1.08E-5
1.73	1.03E-5	1.04E-5		1.07E-5
1.80	1.01E-5	1.03E-5		1.03E-5
2.14	9.71E-6	9.16E-6	1.03E-5	8.42E-6

Tabela 4.3.15. (cont.) Fluxos de permeado (J_v) em função da concentração, até um FCV = 4.0, obtidos a $\Delta P = 2.0E+5$; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ ms}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
FCV	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4
2.65	9.15E-6	9.04E-6	9.07E-6	9.18E-6
3.46	8.22E-6	8.41E-6	8.00E-6	7.56E-6
4.00	7.29E-6	7.45E-6	7.29E-6	6.98E-6

4.3.2.4. Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos

Os resultados experimentais da caracterização físico-química das amostras de concentrados e permeados são apresentados nas tabelas 4.3.16. a 4.3.23.

Tabela 4.3.16. - Caracterização físico-química dos concentrados proteicos obtidos para um FCV = 1.8.

Amostras				
Parâmetros	$C_1^{1.8}$	$C_2^{1.8}$	$C_3^{1.8}$	$C_4^{1.8}$
pH (u.s.)	6.00	6.01	6.00	6.06
Sólidos totais (kg m^{-3})	95.25	96.12	95.66	95.16
Azoto total (kg m^{-3})	4.797	4.793	4.787	4.699
Proteína bruta (kg m^{-3})	30.60	30.58	30.54	29.98
Lactose (kg m^{-3})	46.6	47.2	47.4	46.6

Tabela 4.3.16. (cont.) Caracterização físico-química dos concentrados proteicos obtidos para um FCV = 1.8.

Amostras				
Parâmetros	$C_1^{1.8}$	$C_2^{1.8}$	$C_3^{1.8}$	$C_4^{1.8}$
Cinzas	18.05	18.34	17.72	18.58
(kg m ⁻³)				
Sódio	3.462	3.690	3.647	3.533
(kg m ⁻³)				
Potássio	1.147	1.171	1.164	1.146
(kg m ⁻³)				
Cálcio	0.515	0.524	0.529	0.527
(kg m ⁻³)				
Magnésio	0.122	0.114	0.123	0.115
(kg m ⁻³)				
Ortofosfatos	1.82	1.97	2.37	2.30
(kg m ⁻³)				
Cloretos	5.38	5.24	5.15	5.21
(kg m ⁻³)				

Tabela 4.3.17. Caracterização físico-química dos permeados obtidos para um FCV = 1.8.

Amostras				
Parâmetros	$P_1^{1.8}$	$P_2^{1.8}$	$P_3^{1.8}$	$P_4^{1.8}$
pH (u.s.)	6.05	6.07	6.06	6.10
Sólidos totais	58.54	58.46	58.39	58.21
(kg m ⁻³)				
Azoto total	0.340	0.320	0.300	0.310
(kg m ⁻³)				

Tabela 4.3.17. (cont.) Caracterização físico-química dos permeados obtidos para um FCV = 1.8.

Amostras				
Parâmetros	P ₁ ^{1.8}	P ₂ ^{1.8}	P ₃ ^{1.8}	P ₄ ^{1.8}
Proteína bruta (kg m ⁻³)	2.17	2.04	1.91	1.98
Lactose (kg m ⁻³)	42.7	42.9	43.4	43.3
Cinzas (kg m ⁻³)	11.18	11.07	10.90	10.92
Sódio (kg m ⁻³)	3.348	3.314	3.335	3.314
Potássio (kg m ⁻³)	1.100	1.089	1.114	1.122
Cálcio (kg m ⁻³)	0.426	0.421	0.397	0.418
Magnésio (kg m ⁻³)	0.092	0.092	0.103	0.102
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	0.29	0.33	0.35	0.37
Cloretos (kg m ⁻³)	5.21	5.32	4.96	4.91

Tabela 4.3.18. - Caracterização físico-química dos concentrados proteicos obtidos para um FCV = 2.0.

Amostras				
Parâmetros	C ₁ ^{2.0}	C ₂ ^{2.0}	C ₃ ^{2.0}	C ₄ ^{2.0}
pH (u.s.)	6.06	6.01	6.04	6.06
Sólidos totais	99.40	98.88	99.42	99.14
(kg m ⁻³)				
Azoto total	5.050	5.270	5.304	5.122
(kg m ⁻³)				
Proteína bruta	32.22	33.62	33.84	32.68
(kg m ⁻³)				
Lactose	48.9	48.4	48.7	48.5
(kg m ⁻³)				
Cinzas	18.28	16.86	16.88	17.96
(kg m ⁻³)				
Sódio	3.648	3.590	3.624	3.531
(kg m ⁻³)				
Potássio	1.194	1.102	1.143	1.137
(kg m ⁻³)				
Cálcio	0.515	0.584	0.576	0.557
(kg m ⁻³)				
Magnésio	0.118	0.111	0.115	0.120
(kg m ⁻³)				
Ortofosfatos	2.34	2.12	2.19	2.12
(kg m ⁻³)				
Cloretos	5.23	5.26	5.33	5.29
(kg m ⁻³)				

Tabela 4.3.18 - Caracterização físico-química dos permeados obtidos para um FCV = 2.0.

Amostras				
Parâmetros	P ₁ ^{2.0}	P ₂ ^{2.0}	P ₃ ^{2.0}	P ₄ ^{2.0}
pH (u.s.)	6.10	6.07	6.10	6.12
Sólidos totais (kg m ⁻³)	49.10	52.10	51.30	51.87
Azoto total (kg m ⁻³)	0.490	0.470	0.580	0.545
Proteína bruta (kg m ⁻³)	3.13	3.00	3.70	3.48
Lactose (kg m ⁻³)	42.8	44.0	43.0	43.5
Cinzas (kg m ⁻³)	11.34	10.94	11.42	11.83
Sódio (kg m ⁻³)	3.347	3.329	3.350	3.315
Potássio (kg m ⁻³)	1.068	1.079	1.075	1.076
Cálcio (kg m ⁻³)	0.402	0.389	0.387	0.387
Magnésio (kg m ⁻³)	0.098	0.097	0.096	0.104
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	0.43	0.31	0.42	0.35
Cloretos (kg m ⁻³)	5.18	5.25	5.09	5.12

Tabela 4.3.19. - Caracterização físico-química dos concentrados proteicos obtidos para um FCV = 3.0.

Amostras				
Parâmetros	C ₁ ^{3.0}	C ₂ ^{3.0}	C ₃ ^{3.0}	C ₄ ^{3.0}
pH (u.s.)	6.06	6.04	6.00	6.06
Sólidos totais (kg m ⁻³)	114.68	115,72	116,13	115,48
Azoto total (kg m ⁻³)	7,468	7,453	7,519	7,488
Proteína bruta (kg m ⁻³)	47.65	47.55	47.97	47.77
Lactose (kg m ⁻³)	48.7	48.6	47.9	49.1
Cinzas (kg m ⁻³)	18.33	19.57	20.26	18.60
Sódio (kg m ⁻³)	3.622	3.644	3.632	3.647
Potássio (kg m ⁻³)	1.155	1.139	1.245	1.186
Cálcio (kg m ⁻³)	0,587	0,599	0,642	0,598
Magnésio (kg m ⁻³)	0,124	0,127	0,112	0,115
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	2,56	2,59	2,46	2,84
Cloretos (kg m ⁻³)	5,47	5,23	5,39	5,25

Tabela 4.3.20. - Caracterização físico-química dos permeados obtidos para um FCV = 3.0.

Amostras				
Parâmetros	P ₁ ^{3.0}	P ₂ ^{3.0}	P ₃ ^{3.0}	P ₄ ^{3.0}
pH (u.s.)	6.12	6.09	6.06	6.11
Sólidos totais (kg m ⁻³)	53.10	53.40	52.70	52.50
Azoto total (kg m ⁻³)	0.620	0.580	0.570	0.650
Proteína bruta (kg m ⁻³)	3.96	3.70	3.64	4.15
Lactose (kg m ⁻³)	42.1	42.5	43.0	42.6
Cinzas (kg m ⁻³)	11.30	12.07	12.38	11.93
Sódio (kg m ⁻³)	3.325	3.348	3.348	3.361
Potássio (kg m ⁻³)	1.148	1,038	1.039	1.147
Cálcio (kg m ⁻³)	0.413	0,395	0,387	0,388
Magnésio (kg m ⁻³)	0.102	0,101	0,105	0,098
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	0.41	0,47	0,37	0,47
Cloretos (kg m ⁻³)	5.21	5,16	5,18	5,26

Tabela 4.3.21. - Caracterização físico-química dos concentrados proteicos obtidos para um FCV = 4.0.

Amostras				
Parâmetros	C ₁ ^{4.0}	C ₂ ^{4.0}	C ₃ ^{4.0}	C ₄ ^{4.0}
pH (u.s.)	6.06	6,04	5,95	5,95
Sólidos totais (kg m ⁻³)	134,10	135,17	136,56	134,65
Azoto total (kg m ⁻³)	10,145	10,105	10,279	10,059
Proteína bruta (kg m ⁻³)	64.73	64.47	65.58	64.18
Lactose (kg m ⁻³)	51.8	52.4	52.1	52.2
Cinzas (kg m ⁻³)	17.57	18.30	18.88	18.27
Sódio (kg m ⁻³)	3.771	3.727	3.695	3.741
Potássio (kg m ⁻³)	1.281	1.297	1.292	1.287
Cálcio (kg m ⁻³)	0,594	0,608	0,653	0,695
Magnésio (kg m ⁻³)	0,131	0,123	0,125	0,124
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	2,76	2,54	2,48	2,71
Cloretos (kg m ⁻³)	5,39	5,47	5,25	5,45

Tabela 4.3.22. - Caracterização físico-química dos permeados obtidos para um FCV = 4.0.

Amostras				
Parâmetros	P ₁ ^{4.0}	P ₂ ^{4.0}	P ₃ ^{4.0}	P ₄ ^{4.0}
pH (u.s.)	6.11	6.09	6.05	6.04
Sólidos totais (kg m ⁻³)	56.90	57.50	58.40	58.10
Azoto total (kg m ⁻³)	0.610	0.640	0.730	0.680
Proteína bruta (kg m ⁻³)	3.89	4.08	4.66	4.34
Lactose (kg m ⁻³)	44.7	44.4	44.2	44.5
Cinzas (kg m ⁻³)	10.88	11.42	10.74	10.65
Sódio (kg m ⁻³)	3.275	3.453	3.462	3.271
Potássio (kg m ⁻³)	1.049	0.989	1.017	1.097
Cálcio (kg m ⁻³)	0.378	0.396	0.365	0.385
Magnésio (kg m ⁻³)	0.098	0.104	0.101	0.092
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	0.51	0.48	0.45	0.52
Cloretos (kg m ⁻³)	5.10	5.09	5.09	5.11

4.4 Produção de requeijão a partir de concentrados proteicos

Nesta secção apresentam-se os dados recolhidos tendentes à determinação do rendimento da produção de requeijão, assim como os resultados da caracterização físico-química e textura dos requeijões.

4.4.1. Rendimento da produção de requeijão

A fim de se determinar o rendimento da produção de requeijão, pesaram-se as massas de requeijão e os concentrados originais. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.4.1., em função do factor de concentração dos diversos concentrados proteicos produzidos.

Tabela 4.4.1. Massas de requeijão (m_{req}) e de concentrado proteico (m_{conc}) em função do FCV

FCV	Requeijão	m_{req} (g)	m_{con} (g)
1.0	Des1	143.5	2000.0
»	Des2	139.0	2051.6
»	Des3	127.1	2013.9
»	Des4	143.9	2039.0
»	Des5	175.4	2539.7
»	Des6	181.4	2538.4
»	Des7	149.0	2053.8

Tabela 4.4.1. (cont.) Massas de requeijão (m_{req}) e de concentrado proteico (m_{conc}) em função do FCV.

FCV	Requeijão	m_{req} (g)	m_{con} (g)
1.0	Des8	182.4	2549.0
»	Des9	195.9	2545.0
»	Des10	200.5	2534.8
»	Des11	157.0	2108.7
»	Des12	179.6	2385.2
1.8	$Prot_1^{1.8}$	282.0	2000.0
»	$Prot_2^{1.8}$	277.6	2004.5
»	$Prot_3^{1.8}$	179.2	1228.0
»	$Prot_4^{1.8}$	290.5	2025.3
2.0	$Prot_5^{2.0}$	365.9	2054.9
»	$Prot_6^{2.0}$	465.5	2534.2
»	$Prot_7^{2.0}$	355.2	2053.0
»	$Prot_8^{2.0}$	305.9	2054.9
3.0	$Prot_9^{3.0}$	436.7	1642.3
»	$Prot_{10}^{3.0}$	491.6	1821.5
»	$Prot_{11}^{3.0}$	467.3	1812.1
»	$Prot_{12}^{3.0}$	494.7	2011.9
»	$Prot_{13}^{3.0}$	405.0	1543.6

Tabela 4.4.1. (cont.) Massas de requeijão (m_{req}) e de concentrado proteico (m_{conc}) em função do FCV.

FCV	Requeijão	m_{req} (g)	m_{con} (g)
4.0	$Prot_{14}^{4.0}$	711.8	2084.2
»	$Prot_{15}^{4.0}$	385.0	1048.6
»	$Prot_{16}^{4.0}$	396.8	1034.7
»	$Prot_{17}^{4.0}$	774.3	2087.3
»	$Prot_{18}^{4.0}$	831.6	2092.3

4.4.2. Caracterização físico-química e reológica dos requeijões

Nas tabelas 4.4.2. a 4.4.8. apresentam-se os resultados das caracterizações físico-químicas dos requeijões produzidos e dos requeijões tradicionais.

Tabela 4.4.2. – Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir de lactossoro desnatado (ensaios controle).

Parâmetros							
Amostras	pH ^{25°C} (u.s.)	Resíduo seco (%)	Lactose (%)	Azoto total (%)	Proteína bruta (%)	Matéria gorda (%)	Cinzas (%)
Des1	5.714	18.50	3.9	1.229	7.84	0.00	1.50
Des2	6.263	20.00	4.0	1.579	10.07	0.05	1.70
Des3	6.796	18.15	4.9	1.516	9.67	0.10	1.60

Tabela 4.4.2.(cont.) Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir de lactossoro desnatado (ensaios controle).

Parâmetros							
Amostras	pH ^{25°C} (u.s.)	Resíduo seco (%)	Lactose (%)	Azoto total (%)	Proteína bruta (%)	Matéria gorda (%)	Cinzas (%)
Des4	6.620	19.57	4.2	1.710	10.91	0.05	1.90
Des5	5.711	16.65	4.2	1.915	12.22	0.05	1.40
Des6	6.295	19.63	4.6	2.113	13.48	0.10	1.30
Des7	6.287	19.21	4.5	1.637	10.44	0.00	1.80
Des8	6.301	18.67	4.4	2.216	14.14	0.00	1.50
Des9	6.565	18.25	4.1	2.142	13.67	0.10	1.70
Des10	6.545	18.58	3.3	2.118	13.51	0.00	1.30
Des11	6.480	19.70	4.9	1.903	12.14	0.10	1.60
Des12	5.856	18.10	4.7	1.758	11.22	0.00	1.60

Tabela 4.4.3. Caracterização físico-química (minerais) dos requeijões produzidos a partir de lactossoro desnatado (ensaios controle).

Parâmetros				
Amostras	Sódio (ppm)	Potássio (ppm)	Cálcio (ppm)	Magnésio (ppm)
Des1	1654.83	987.45	994.87	98.65
Des2	1896.40	1034.65	1070.45	110.45
Des3	1489.46	925.41	1040.56	163.84
Des4	1965.43	1020.38	1020.67	135.89

Tabela 4.4.3.(cont.) Caracterização físico-química (minerais) dos requeijões produzidos a partir de lactossoro desnatado (ensaios controle).

Parâmetros				
Amostras	Sódio (ppm)	Potássio (ppm)	Cálcio (ppm)	Magnésio (ppm)
Des5	1678.10	996.85	996.43	110.31
Des6	1588.68	1054.98	1035.95	109.22
Des7	1765.89	1023.40	1043.28	99.89
Des8	1967.23	954.61	962.69	110.31
Des9	1985.31	949.37	945.48	99.40
Des10	1954.32	929.05	982.04	129.47
Des11	1991.80	937.18	902.17	92.20
Des12	2298.06	1021.41	1004.63	88.60

Tabela 4.4.4.- Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir dum FCV=1.8.

Amostras				
Parâmetros	Prot ₁ ^{1.8}	Prot ₂ ^{1.8}	Prot ₃ ^{1.8}	Prot ₄ ^{1.8}
pH ^{25°C} (u.s.)	5.840	5.708	6.352	6.230
Resíduo seco (%)	19.40	19.30	19.20	19.07
Lactose (%)	4.2	4.5	4.7	4.4
Azoto total (%)	1.801	1.810	1.875	2.048

Tabela 4.4.4. (cont.) Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir dum FCV=1.8.

Amostras				
Parâmetros	Prot ₁ ^{1.8}	Prot ₂ ^{1.8}	Prot ₃ ^{1.8}	Prot ₄ ^{1.8}
Proteína bruta (%)	11.49	11.55	11.96	13.07
Matéria gorda (%)	0.1	0	0.1	0.1
Cinzas (%)	1.12	1.00	1.10	1.14
Sódio (ppm)	1875.63	1767.31	1981.67	1746.52
Potássio (ppm)	798.65	746.84	741.29	665.90
Cálcio (ppm)	658.97	765.23	655.23	664.89
Magnésio (ppm)	96.53	97.98	89.22	98.76

Tabela 4.4.5. Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir dum FCV= 2.0.

Amostras				
Parâmetros	Prot ₅ ^{2.0}	Prot ₆ ^{2.0}	Prot ₇ ^{2.0}	Prot ₈ ^{2.0}
pH ^{25°C} (u.s.)	6.227	6.424	5.656	5.764
Resíduo seco (%)	19.07	19.06	18.30	18.18

Tabela 4.4.5. (cont.) Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir dum FCV= 2.0.

Amostras				
Parâmetros	Prot ₅ ^{2.0}	Prot ₆ ^{2.0}	Prot ₇ ^{2.0}	Prot ₈ ^{2.0}
Lactose (%)	4.8	4.4	4.7	4.9
Azoto total (%)	2.179	2.139	2.052	1.945
Proteína bruta (%)	13.90	13.65	13.09	12.41
Matéria gorda (%)	0.05	0.05	0.10	0.05
Cinzas (%)	1.10	1.20	1.10	1.05
Sódio (ppm)	1982.02	2198.47	1850.26	1972.31
Potássio (ppm)	798.21	716.52	775.89	728.47
Cálcio (ppm)	672.44	599.84	562.65	573.29
Magnésio (ppm)	97.47	100.56	89.98	95.87

Tabela 4.4.6. Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir dum FCV= 3.0.

Parâmetros	Amostras				
	Prot ₉ ^{3.0}	Prot ₁₀ ^{3.0}	Prot ₁₁ ^{3.0}	Prot ₁₂ ^{3.0}	Prot ₁₃ ^{3.0}
pH ^{25°C}	6.151	7.058	6.406	6.435	6.279
(u.s.)					
Resíduo seco (%)	20.89	18.00	21.68	19.79	19.79
Lactose (%)	4.5	4.4	4.8	4.7	4.6
Azoto total (%)	2.136	2.069	2.255	2.219	2.087
Proteína bruta (%)	13.63	13.20	13.86	14.16	13.32
Matéria gorda (%)	0.05	0.05	0.10	0.10	0.10
Cinzas (%)	1.30	1.28	1.40	1.20	1.10
Sódio (ppm)	2193.53	1965.11	1867.23	1965.87	2001.24
Potássio (ppm)	760.26	594.86	676.52	689.53	701.43
Cálcio (ppm)	515.15	487.71	498.75	495.78	508.28
Magnésio (ppm)	107.18	112.20	97.65	98.75	103.24

Tabela 4.4.7. Caracterização físico-química dos requeijões produzidos a partir dum FCV= 4.0.

Parâmetros	Amostras				
	Prot ₁₄ ^{4.0}	Prot ₁₅ ^{4.0}	Prot ₁₆ ^{4.0}	Prot ₁₇ ^{4.0}	Prot ₁₈ ^{4.0}
pH ^{25°C}	6.36	6.45	6.43	6.19	6.23
(u.s.)					
Resíduo seco (%)	21.60	21.00	22.00	21.20	22.30
Lactose (%)	4.2	5.1	4.4	4.4	4.8
Azoto total (%)	2.320	2.194	2.442	2.246	2.416
Proteína bruta (%)	14.80	14.00	15.58	14.33	15.41
Matéria gorda (%)	0.09	0.11	0.09	0.10	0.10
Cinzas (%)	1.50	1.40	1.60	1.75	1.70
Sódio (ppm)	3182.55	3797.89	3876.58	3487.95	3165.89
Potássio (ppm)	1467.36	1796.89	1767.43	1615.17	1583.46
Cálcio (ppm)	927.51	865.17	898.41	1062.81	984.20
Magnésio (ppm)	108.76	128.65	118.54	110.11	110.42

Tabela 4.4.8. Caracterização físico-química dos requeijões tradicionais.

Parâmetro	Amostras ⁽¹⁾					
	Trad1	Trad2	Trad3	Trad4	Trad5	Trad6
pH ^{25°C} (u.s.)	6.472	6.492	6.500	6.480	6.583	6.720
Resíduo seco (%)	28.95	29.66	28.44	31.20	29.97	28.60
Lactose (%)	3.6	3.7	3.9	3.8	4.0	3.8
Azoto total (%)	1.595	1.634	1.586	1.892	1.564	1.647
Proteína bruta (%)	10.18	10.42	10.12	12.07	9.98	10.51
Matéria gorda (%)	11.5	11.0	10.5	11.5	12.0	12.5
Cinzas (%)	1.80	2.10	2.20	1.70	1.90	2.10
Sódio (ppm)	2758.95	2845.91	3003.59	2431.08	2754.09	2689.12
Potássio (ppm)	628.56	674.85	689.35	698.94	616.05	637.28
Cálcio (ppm)	1796.73	1865.34	2104.98	1779.88	1854.18	1765.43
Magnésio (ppm)	76.84	84.56	93.55	70.50	79.72	78.64

⁽¹⁾ Os requeijões tradicionais analisados são provenientes da mesma queijaria que forneceu o lactossoro para este trabalho.

Nas tabelas 4.4.9. a 4.4.14. apresentam-se os resultados da caracterização reológica dos requeijões produzidos, assim como dos requeijões tradicionais analisados.

Os resultados apresentados para cada amostra são uma média aritmética de, no mínimo, 5 determinações, efectuadas em vários locais da mesma, de forma a minimizar efeitos de alguma heterogeneidade na sua textura.

Tabela 4.4.9. Caracterização reológica dos requeijões obtidos a partir de lactossoro desnatado (ensaio controlo)

Amostra	D (N)	ADS (N.m)	COES
Des 1	4.687	- 0.446	0.397
Des 2	5.014	- 0.471	0.416
Des 3	4.393	- 0.566	0.475
Des 4	4.185	- 0.362	0.483
Des 5	3.607	- 0.455	0.550
Des 7	4.153	- 0.589	0.412
Des 8	4.958	- 0.550	0.472
Des 9	3.729	- 0.528	0.445
Des 10	3.743	- 0.468	0.398
Des 11	3.538	- 0.589	0.429
Média ± IC (95%)	4.201 ± 0.384	- 0.502 ± 0.052	0.448 ± 0.033

Legenda: D = dureza; ADS = adesividade; COES = coesividade.

Tabela 4.4.10. Caracterização reológica dos requeijões obtidos a partir de concentrados com FCV = 1.8.

Amostras	D (N)	ADS (N m)	COES
Prot ₁ ^{1.8}	5.782	- 0.317	0.407
Prot ₂ ^{1.8}	5.371	- 0.291	0.466
Prot ₃ ^{1.8}	5.808	- 0.217	0.477
Prot ₄ ^{1.8}	5.336	- 0.287	0.435
Média ± IC (95%)	5.574 ± 0.407	- 0.278 ± 0.068	0.446 ± 0.050

Legenda: D = dureza; ADS = adesividade; COES = coesividade.

Tabela 4.4.11. - Caracterização reológica dos requeijões obtidos a partir de concentrados com FCV = 2.0.

Amostras	D (N)	ADS (N m)	COES
Prot ₅ ^{2.0}	7.716	- 0.293	0.520
Prot ₆ ^{2.0}	7.718	- 0.277	0.519
Prot ₇ ^{2.0}	7.753	- 0.286	0.507
Prot ₈ ^{2.0}	7.768	- 0.263	0.555
Média ± IC (95%)	7.739 ± 0.041	-0.280 ± 0.021	0.525 ± 0.033

Legenda: D = dureza; ADS = adesividade; COES = coesividade.

Tabela 4.4.12. Caracterização reológica dos requeijões obtidos a partir de concentrados com FCV = 3.0.

Amostras	D (N)	ADS (N m)	COES
Prot ₉ ^{3.0}	7.806	- 0.757	0.486
Prot ₁₀ ^{3.0}	7.890	- 0.635	0.553
Prot ₁₁ ^{3.0}	8.775	- 0.615	0.493
Prot ₁₂ ^{3.0}	8.533	- 0.617	0.527
Prot ₁₃ ^{3.0}	9.226	- 0.771	0.513
Média ± IC (95%)	8.476 ± 0.746	-0.679 ± 0.097	0.514 ± 0.034

Legenda: D = dureza; ADS = adesividade; COES = coesividade.

Tabela 4.4.13. - Caracterização reológica dos requeijões obtidos a partir de concentrados com FCV = 4.0.

Amostras	D (N)	ADS (N m)	COES
Prot ₁₄ ^{4.0}	10.758	- 0.976	0.509
Prot ₁₅ ^{4.0}	8.892	- 0.958	0.501
Prot ₁₆ ^{4.0}	9.686	- 1.060	0.489
Prot ₁₇ ^{4.0}	10.801	- 1.115	0.513
Prot ₁₈ ^{4.0}	11.745	- 0.938	0.516
Média ± IC (95%)	10.376 ± 1.370	-1.009 ± 0.090	0.508 ± 0.010

Legenda: D = dureza; ADS = adesividade; COES = coesividade.

Tabela 4.4.14. Caracterização reológica de requieijos tradicionais, obtidos a partir de lactossoro inteiro.

Amostras	D (N)	ADS (N m)	COES
Trad1	3.900	- 1.033	0.381
Trad2	2.690	- 1.210	0.463
Trad3	2.851	- 1.891	0.464
Trad4	3.550	- 0.646	0.498
Trad5	3.772	- 0.888	0.417
Trad6	3.915	- 0.976	0.440
Média ± IC (95%)	3.446 ± 0.569	- 1.107 ± 0.448	0.444 ± 0.043

Legenda: D = dureza; ADS = adesividade; COES = coesividade.

4.5. Nanofiltração dos permeados da ultrafiltração do lactossoro

Nesta secção apresentam-se os resultados relativos aos ensaios de nanofiltração realizados em modo de recirculação total com as membranas NFT50 – 1ª geração e com as membranas NFT50 – 2ª geração, a várias pressões transmembranares e caudais de circulação, e aos ensaios de concentração, efectuados com as membranas NFT50 – 2ª geração. A área de membrana utilizada em todos os ensaios foi 0.072 m². o que corresponde à utilização de dois pares de membranas. de área unitária 0.018 m².

4.5.1. Ensaio em modo de recirculação total: variação dos fluxos de permeado com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação

Membranas NFT50- 1ª geração

Os fluxos de permeado, obtidos às várias pressões transmembranares com as membranas NFT50-1ª geração estão apresentados na tabela 4.5.1.

Tabela 4.5.1. – Fluxos de permeado, obtidos a várias pressões transmembranares, à velocidade de circulação $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e à temperatura $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. com as membranas NFT50-1ª geração.

		J _v (m s ⁻¹)	
ΔP (Pa)	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3
10E+5	2.45E-6	2.58E-6	2.39E-6
15E+5	4.32E-6	5.01E-6	4.02E-6
20E+5	6.05E-6	6.41E-6	5.97E-6
30E+5	9.96E-6	1.03E-5	9.45E-6

Membranas NFT50- 2ª geração

Tabela 4.5.2. – Fluxos de permeado obtidos com as membranas NFT50-2ª geração, a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação, à temperatura $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$		
$\Delta P \text{ (Pa)}$	$v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$	$v = 1.42 \text{ m s}^{-1}$
10.0E+5	5.92E-6	6.48E-6
«	5.80E-6	6.69E-6

Tabela 4.5.2. (cont.) Fluxos de permeado obtidos com as membranas NFT50-2^a geração. a várias pressões transmembranares e velocidades de circulação. à temperatura T = 25 °C.

J_v (m s ⁻¹)		
ΔP (Pa)	$v = 0.94$ m s ⁻¹	$v = 1.42$ m s ⁻¹
«	6.11E-6	6.35E-6
15.0E+5	1.04E-5	8.61E-6
«	1.02E-5	8.86E-6
«	1.07E-5	8.46E-6
20.0E+5	1.52E-5	1.58E-5
«	1.49E-5	1.62E-5
«	1.56E-5	1.51E-5
30.0E+5	2.44E-5	2.51E-5
«	2.42E-5	2.57E-5
«	2.48E-5	2.47E-5

Na tabela 4.5.2. verifica-se que os fluxos de permeado obtidos às duas velocidades de circulação e idênticas pressões, são muito próximos.

4.5.2. Ensaio em modo de recirculação total: . variação dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais com a pressão e a velocidade de circulação

Nas tabelas 4.5.3. e 4.5.4. apresentam-se os coeficientes de rejeição aparente ao azoto total e proteína bruta, à lactose, aos sólidos totais, aos sais e à carência química de oxigénio, em função da pressão transmembranar aplicada, para as membranas NFT50-1^a geração e NFT50-2^a geração, respectivamente.

Durante estes ensaios, o pH dos concentrados obtidos variou entre 6.28 e 6.26 e o dos permeados entre 6.24 e 6.20.

Tabela 4.5.3. Coeficientes de rejeição aparente ao azoto total, à proteína bruta, à lactose, aos sólidos totais, aos sais e ao CQO em função da pressão transmembranar aplicada, nas seguintes condições experimentais: $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. com as membranas NFT50-1^a geração.

$\Delta P \text{ (Pa)}$	R_N	R_p	R_L	R_{ST}	R_{sais}	R_{CQO}
10.0E+5	0.500	0.520	1.000	0.900	0.205	0.995
	0.505	0.525	1.000	0.896	0.209	0.996
	0.500	0.520	1.000	0.912	0.203	0.994
15.0E+5	0.500	0.500	1.000	0.900	0.366	0.997
«	0.500	0.504	1.000	0.897	0.373	0.995
«	0.505	0.500	1.000	0.910	0.359	0.998
20.0E+5	0.553	0.542	1.000	0.902	0.455	0.998
«	0.548	0.535	1.000	0.904	0.447	0.997
«	0.552	0.541	1.000	0.901	0.462	0.999
30.0E+5	0.543	0.567	1.000	0.905	0.576	0.999
«	0.538	0.559	1.000	0.906	0.564	0.999
«	0.551	0.563	1.000	0.903	0.581	0.999

Legenda: R_N = coeficiente de retenção ao azoto total; R_p = coeficiente de retenção aparente à proteína bruta; R_L = coeficiente de retenção aparente à lactose; R_{ST} = coeficiente de retenção aparente aos sólidos totais; R_{sais} = coeficiente de retenção aparente aos sais; R_{CQO} = coeficiente de retenção aparente à carência química de oxigénio.

Na tabela 4.5.4. apresentam-se os coeficientes de rejeição aparente ao azoto total e proteína bruta, à lactose, aos sólidos totais, aos sais e à carência química de oxigénio, em função da pressão transmembranar aplicada e da velocidade de circulação, para as membranas NFT50-2^a geração.

Tabela 4.5.4. Coeficientes de rejeição aparente ao azoto total (R_N), à proteína bruta (R_p), à lactose (R_L), os sólidos totais (R_{ST}), aos sais (R_{sais}) e ao CQO (R_{CQO}) em função da pressão transmembrana aplicada e da velocidade de circulação, a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, com as membranas NFT50-2^a geração.

ΔP (Pa)	$\langle v \rangle$ (m s^{-1})	R_N	R_p	R_L	R_{ST}	R_{sais}	R_{CQO}
10.0E+5	0.94	0.590	0.600	1.000	0.875	0.261	0.992
«	1.42	0.443	0.450	1.000	0.878	0.248	0.995
«	0.94	0.561	0.578	1.000	0.879	0.245	0.991
«	1.42	0.467	0.472	1.000	0.889	0.243	0.993
«	0.94	0.578	0.589	1.000	0.865	0.274	0.993
«	1.42	0.459	0.461	1.000	0.868	0.256	0.994
15.0E+5	0.94	0.622	0.625	1.000	0.875	0.379	0.994
«	1.42	0.548	0.550	1.000	0.874	0.368	0.996
«	0.94	0.598	0.601	1.000	0.881	0.367	0.995
«	1.42	0.567	0.569	1.000	0.879	0.345	0.995
«	0.94	0.615	0.576	1.000	0.871	0.386	0.994
«	1.42	0.543	0.542	1.000	0.869	0.372	0.996
20.0E+5	0.94	0.641	0.640	1.000	0.878	0.484	0.995
«	1.42	0.562	0.563	1.000	0.876	0.431	0.996
«	0.94	0.621	0.621	1.000	0.883	0.476	0.995
«	1.42	0.583	0.582	1.000	0.880	0.427	0.994
«	0.94	0.635	0.632	1.000	0.879	0.481	0.995
«	1.42	0.558	0.563	1.000	0.874	0.454	0.995

Tabela 4.5.4.(cont.) Coeficientes de rejeição aparente ao azoto total (R_N), à proteína bruta (R_p), à lactose (R_L), os sólidos totais (R_{ST}), aos sais (R_{sais}) e ao CQO (R_{CQO}) em função da pressão transmembrana aplicada e da velocidade de circulação, a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, com as membranas NFT50-2ª geração.

ΔP (Pa)	$\langle v \rangle$ (m s^{-1})	R_N	R_p	R_L	R_{ST}	R_{sais}	R_{CQO}
30.0E+5	0.94	0.667	0.640	1.000	0.881	0.554	0.996
«	1.42	0.581	0.572	1.000	0.879	0.524	0.996
«	0.94	0.658	0.627	1.000	0.884	0.549	0.996
«	1.42	0.591	0.587	1.000	0.881	0.517	0.996
«	0.94	0.674	0.633	1.000	0.880	0.550	0.996
«	1.42	0.589	0.586	1.000	0.875	0.543	0.995

4.5.3. Ensaios em modo de concentração com as membranas NFT50-2ª geração

Os ensaios em modo de concentração foram realizados com as membranas NFT50-2ª geração, uma vez que as membranas NFT50-1ª geração apresentaram fluxos de permeado muito mais baixos nos ensaios de recirculação previamente realizados (tabelas 4.5.1. e 4.5.2.).

4.5.3.1. Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado

Realizaram-se três ensaios de concentração com os permeados resultantes da ultrafiltração até um $\text{FCV}=3.0$ (alimentação A) e idêntico número de ensaios com os permeados resultantes da ultrafiltração até um $\text{FCV} = 4.0$ (alimentação B).

Os resultados obtidos constam da tabela 4.5.5.

Tabela 4.5.5. Fluxos de permeado em função do factor de concentração obtidos a $\Delta P = 30.0 \times 10^5$ Pa, $\langle v \rangle = 1.42$ m s⁻¹, T = 25 °C; pH ~ 6, com as membranas NFT50-2^a geração.

J_v (m s ⁻¹)						
Alimentação A				Alimentação B		
FCV	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
1.01	2.12E-5	2.19E-5	2.05E-5	2.09E-5	2.15E-5	2.09E-5
1.02			1.96E-5	2.04E-5	2.11E-5	2.03E-5
1.03				2.02E-5	1.98E-5	2.00E-5
1.04	2.10E-5	2.09E-5	1.94E-5	2.01E-5	1.91E-5	1.96E-5
1.05				2.01E-5	1.91E-5	1.96E-5
1.08		2.00E-5	1.94E-5		1.73E-5	1.93E-5
1.09	2.07E-5			1.98E-5	1.84E-5	
1.10				1.98E-5		1.92E-5
1.11	1.87E-5					
1.13		1.96E-5	1.90E-5			
1.15				1.96E-5		1.90E-5
1.16					1.89E-5	
1.18		1.90E-5	1.83E-5	1.91E-5	1.74E-5	1.86E-5
1.20	1.72E-5					
1.23		1.91E-5	1.79E-5	1.85E-5	1.70E-5	1.74E-5
1.26	1.72E-5					
1.30		1.91E-5	1.71E-5	1.79E-5	1.64E-5	1.65E-5
1.37	1.68E-5			1.72E-5	1.59E-5	1.61E-5

Tabela 4.5.5. (cont.) Fluxos de permeado em função do factor de concentração obtidos a $\Delta P = 30.0 \times 10^5$ Pa, $\langle v \rangle = 1.42$ m s⁻¹, T = 25 °C; pH ~ 6, com as membranas NFT50-2^a geração.

J_v (m s ⁻¹)						
Alimentação A				Alimentação B		
FCV	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
1.38		1.75E-5	1.65E-5	1.71E-5		
1.40						1.56E-5
1.43	1.54E-5				1.48E-5	
1.50	1.60E-5	1.63E-5	1.54E-5	1.62E-5	1.52E-5	1.55E-5
1.55		1.58E-5	1.49E-5			
1.58					1.43E-5	
1.60	1.50E-5			1.53E-5		1.47E-5
1.64		1.57E-5	1.45E-5		1.41E-5	
1.66				1.51E-5		1.35E-5
1.69						
1.75	1.36E-5	1.46E-5	1.35E-5	1.51E-5	1.35E-5	1.36E-5
1.78	1.78E-5					
1.81					1.33E-5	
1.88	1.26E-5	1.34E-5	1.25E-5	1.36E-5		1.36E-5
1.92					1.31E-5	
1.94				1.34E-5		1.28E-5
2.00	1.21E-5	1.26E-5	1.24E-5	1.34E-5	1.31E-5	1.24E-5
2.09	1.20E-5			1.22E-5	1.26E-5	1.14E-5

Tabela 4.5.5. (cont.) Fluxos de permeado em função do factor de concentração obtidos a $\Delta P = 30.0 \times 10^5$ Pa, $\langle v \rangle = 1.42 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH ~ 6 , com as membranas NFT50-2^a geração.

$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$						
Alimentação A				Alimentação B		
FCV	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
2.16		1.20E-5	1.21E-5			
2.18						1.07E-5
2.20	1.19E-5			1.18E-5		
2.23			1.17E-5			
2.25					1.22E-5	
2.32	1.12E-5			1.12E-5		1.01E-5
2.33			9.17E-6			
2.35		9.44E-6				
2.41					1.18E-5	
2.50	9.48E-6	8.38E-6	7.98E-6	1.00E-5	1.15E-5	9.79E-6

4.5.3.2. Caracterização físico-química da alimentação, concentrados e permeados da nanofiltração

Uma vez que nos ensaios de nanofiltração as alimentações utilizadas foram os permeados resultantes da ultrafiltração do lactossoro desnatado, correspondentes aos ensaios de ultrafiltração realizados até aos FCV's de 3.0 (permeado A) e 4.0 (permeado B), apresenta-se na tabela 4.5.6. a sua composição físico-química média.

Tabela 4.5.6. Caracterização físico-química média dos permeados, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 4.

Alimentação (Permeado da ultrafiltração)		
Parâmetro	A (FCV=3.0)	B (FCV=4.0)
pH ^{25°C} (us)	6.06 ± 0.04	5.99 ± 0.16
Sólidos totais (kg m ⁻³)	52.93 ± 0.64	58.55 ± 3.18
Azoto total (kg m ⁻³)	0.605 ± 0.059	0.665 ± 0.083
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.490 ± 0.034	0.540 ± 0.099
Proteína bruta (kg m ⁻³)	3.86 ± 0.38	4.24 ± 0.53
Lactose (kg m ⁻³)	41.6 ± 1.1	44.5 ± 2.8
Sódio (kg m ⁻³)	3.389 ± 0.141	3.365 ± 0.170
Potássio (kg m ⁻³)	1.093 ± 0.100	1.038 ± 0.074
Cálcio (kg m ⁻³)	0.396 ± 0.019	0.381 ± 0.021
Magnésio (kg m ⁻³)	0.102 ± 0.005	0.099 ± 0.008
Fosfatos (kg m ⁻³)	0.43 ± 0.08	0.49 ± 0.05
Cloretos (kg m ⁻³)	5.20 ± 0.07	5.10 ± 0.02

Nas tabelas 4.5.7. a 4.5.14. apresentam-se as composições físico-químicas dos concentrados e permeados da nanofiltração para os seguintes FCV: 1.5; 1.75; 2.0 e 2.5.

Como se utilizaram duas alimentações (A e B), conforme já referido, a designação dos concentrados e permeados será precedida da letra A ou B, conforme consta na tabela 3.6.1. (secção 3.6 do capítulo 3).

Tabela 4.5.7. – Caracterização físico-química média dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 1.5., designados respectivamente por AC₁ e AP₁, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Parâmetros	Amostras	
	AC ₁	AP ₁
pH ^{25°C} (us)	6.02 ± 0.19	5.99 ± 0.29
Sólidos totais (kg m ⁻³)	67.00 ± 1.06	5.66 ± 0.75
Azoto total (kg m ⁻³)	0.825 ± 0.019	0.188 ± 0.019
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.645 ± 0.057	0.182 ± 0.021
Proteína bruta (kg m ⁻³)	5.26 ± 0.12	1.20 ± 0.12
Lactose (kg m ⁻³)	63.03 ± 1.80	0.23 ± 0.20
Cinzas (kg m ⁻³)	-	4.23 ± 0.57
Sódio (kg m ⁻³)	2.803 ± 0.965	1.972 ± 0.698
Potássio (kg m ⁻³)	1.229 ± 0.028	0.845 ± 0.027
Cálcio (kg m ⁻³)	0.580 ± 0.023	0.038 ± 0.008
Magnésio (kg m ⁻³)	0.094 ± 0.006	0.003 ± 0.003

Tabela 4.5.8. – Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 1.75. designados respectivamente por AC₂ e AP₂, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Parâmetros	Amostras	
	AC ₂	AP ₂
pH ^{25°C} (us)	6.02 ± 0.19	5.99 ± 0.06
Sólidos totais (kg m ⁻³)	75.82 ± 1.37	5.69 ± 0.06
Azoto total (kg m ⁻³)	0.925 ± 0.014	0.190 ± 0.006
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.731 ± 0.040	0.184 ± 0.006
Proteína bruta (kg m ⁻³)	5.90 ± 0.09	1.21 ± 0.04
Lactose (kg m ⁻³)	72.60 ± 2.20	0.0 ± 0.0
Cinzas (kg m ⁻³)	-	4.92± 0.09
Sódio (kg m ⁻³)	3.933 ± 0.444	2.199 ± 0.041
Potássio (kg m ⁻³)	1.288 ± 0.023	0.852 ± 0.009
Cálcio (kg m ⁻³)	0.575 ± 0.055	0.030 ± 0.002
Magnésio (kg m ⁻³)	0.148 ± 0.015	0.006 ± 0.001

Tabela 4.5.9. – Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 2.00. designados respectivamente por AC₃ e AP₃, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Parâmetros	Amostras	
	AC ₃	AP ₃
pH ^{25°C} (us)	6.02 ± 0.17	6.00 ± 0.27
Sólidos totais (kg m ⁻³)	99.32 ± 0.25	8.40 ± 0.45
Azoto total (kg m ⁻³)	1.004 ± 0.020	0.223 ± 0.031
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.801 ± 0.021	0.189 ± 0.014
Proteína bruta (kg m ⁻³)	6.41 ± 0.10	1.42 ± 0.20
Lactose (kg m ⁻³)	84.80 ± 3.00	1.77 ± 0.61
Cinzas (kg m ⁻³)	-	5.20 ± 0.02
Sódio (kg m ⁻³)	4.423 ± 0.401	2.434 ± 0.024
Potássio (kg m ⁻³)	1.249 ± 0.025	0.956 ± 0.090
Cálcio (kg m ⁻³)	0.767 ± 0.008	0.037 ± 0.004
Magnésio (kg m ⁻³)	0.179 ± 0.017	0.005 ± 0.004

Tabela 4.5.10. – Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 2.50. designados respectivamente por AC₄ e AP₄, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Parâmetros	Amostras	
	AC ₄	AP ₄
pH ^{25°C} (us)	6.01 ± 0.18	5.99 ± 0.27
Sólidos totais (kg m ⁻³)	121.48 ± 5.50	9.14 ± 0.02
Azoto total (kg m ⁻³)	1.088 ± 0.139	0.298 ± 0.022
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.875 ± 0.040	0.244 ± 0.075
Proteína bruta (kg m ⁻³)	6.94 ± 0.89	1.90 ± 0.14
Lactose (kg m ⁻³)	104.60 ± 4.70	1.48 ± 0.25
Cinzas (kg m ⁻³)	-	5.77 ± 0.20
Sódio (kg m ⁻³)	4.818 ± 0.011	2.505 ± 0.017
Potássio (kg m ⁻³)	1.219 ± 0.116	0.998 ± 0.014
Cálcio (kg m ⁻³)	0.959 ± 0.051	0.030 ± 0.007
Magnésio (kg m ⁻³)	0.257 ± 0.026	0.002 ± 0.001

Tabela 4.5.11. Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 1.5. designados respectivamente por BC₁ e BP₁, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Parâmetros	Amostras	
	BC ₁	BP ₁
pH ^{25°C} (us)	6.03 ± 0.04	6.03 ± 0.02
Sólidos totais (kg m ⁻³)	83.16 ± 0.26	6.40 ± 0.50
Azoto total (kg m ⁻³)	0.905 ± 0.022	0.210 ± 0.014
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.745 ± 0.023	0.150 ± 0.025
Proteína bruta (kg m ⁻³)	5.77 ± 0.14	1.34 ± 0.09
Lactose (kg m ⁻³)	66.84 ± 4.19	1.87 ± 0.62
Cinzas (kg m ⁻³)	-	3.19 ± 0.04
Sódio (kg m ⁻³)	4.070 ± 0.185	1.721 ± 0.170
Potássio (kg m ⁻³)	1.201 ± 0.313	0.527 ± 0.089
Cálcio (kg m ⁻³)	0.398 ± 0.082	0.084 ± 0.005
Magnésio (kg m ⁻³)	0.114 ± 0.015	0.025 ± 0.006

Tabela 4.5.12. Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 1.75. designados respectivamente por BC₂ e BP₂, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Parâmetros	BC ₂	BP ₂
pH ^{25°C} (us)	6.00 ± 0.02	6.03 ± 0.01
Sólidos totais (kg m ⁻³)	97.16 ± 1.67	9.19 ± 0.38
Azoto total (kg m ⁻³)	0.998 ± 0.072	0.243 ± 0.029
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.842 ± 0.090	0.154 ± 0.027
Proteína bruta (kg m ⁻³)	6.37 ± 0.46	1.55 ± 0.18
Lactose (kg m ⁻³)	76.86 ± 0.80	3.21 ± 0.65
Cinzas (kg m ⁻³)		4.43 ± 0.68
Sódio (kg m ⁻³)	3.880 ± 0.579	1.858 ± 0.379
Potássio (kg m ⁻³)	1.307 ± 0.171	0.494 ± 0.048
Cálcio (kg m ⁻³)	0.442 ± 0.048	0.105 ± 0.019
Magnésio (kg m ⁻³)	0.147 ± 0.021	0.012 ± 0.006

Tabela 4.5.13. – Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 2.00. designados respectivamente por BC₃ e BP₃, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Amostras		
Parâmetros	BC ₃	BP ₃
pH ^{25°C} (us)	5.97 ± 0.05	6.01 ± 0.03
Sólidos totais (kg m ⁻³)	109.08 ± 3.60	10.10 ± 0.03
Azoto total (kg m ⁻³)	1.101 ± 0.012	0.250 ± 0.090
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.829 ± 0.092	0.176 ± 0.021
Proteína bruta (kg m ⁻³)	7.02 ± 0.08	1.60 ± 0.57
Lactose (kg m ⁻³)	87.34 ± 2.13	3.49 ± 1.20
Cinzas (kg m ⁻³)	-	5.01 ± 0.86
Sódio (kg m ⁻³)	4.366 ± 0.113	2.446 ± 0.086
Potássio (kg m ⁻³)	1.491 ± 0.187	0.599 ± 0.065
Cálcio (kg m ⁻³)	0.413 ± 0.063	0.113 ± 0.019
Magnésio (kg m ⁻³)	0.169 ± 0.016	0.023 ± 0.008

Tabela 4.5.14. – Caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos para um FCV de 2.50. designados respectivamente por BC₄ e BP₄, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a média e n = 3.

Amostras		
Parâmetros	BC ₄	BP ₄
pH ^{25°C} (us)	5.96 ± 0.06	5.94 ± 0.15
Sólidos totais (kg m ⁻³)	131.92 ± 5.66	11.71 ± 0.90
Azoto total (kg m ⁻³)	1.246 ± 0.039	0.253 ± 0.014
Azoto não proteico (kg m ⁻³)	0.911 ± 0.088	0.173 ± 0.052
Proteína bruta (kg m ⁻³)	7.95 ± 0.25	1.62 ± 0.09
Lactose (kg m ⁻³)	108.16 ± 1.59	3.94 ± 0.23
Cinzas (kg m ⁻³)	-	6.15 ± 0.05
Sódio (kg m ⁻³)	4.771 ± 0.607	2.502 ± 0.168
Potássio (kg m ⁻³)	1.724 ± 0.085	0.605 ± 0.033
Cálcio (kg m ⁻³)	0.507 ± 0.067	0.194 ± 0.019
Magnésio (kg m ⁻³)	0.214 ± 0.014	0.025 ± 0.006

Uma vez que em três dos ensaios realizados se efectuou a diafiltração do concentrado final, na tabela 4.5.15. apresentam-se as caracterizações físico-químicas dos concentrados finais: AC₄ e AC₄ diafiltrado.

Tabela 4.5.15. Comparação entre as composições físico-químicas dos concentrados finais AC₄. antes e depois da diafiltração.

Amostras		
Parâmetros	AC ₄	AC ₄ (diafiltrado)
pH ^{25°C} (us)	6.09	6.06
	6.00	5.99
	5.95	5.94
Sólidos totais (kg m ⁻³)	121.85	124.24
	119.11	121.27
	123.49	125.56
Azoto total (kg m ⁻³)	1.049	1.058
	1.152	1.168
	1.062	1.077
Proteína bruta (kg m ⁻³)	6.69	6.75
	7.35	7.45
	6.78	6.89
Lactose (kg m ⁻³)	106.0	107.7
	105.4	107.2
	102.5	104.4
Sódio (kg m ⁻³)	4.818	2.928
	4.823	2.753
	4.814	2.614

Tabela 4.5.15. (cont.) Comparação entre as composições físico-químicas dos concentrados finais AC₄, antes e depois da diafiltração.

Parâmetros	Amostras	
	AC ₄	AC ₄ (diafiltrado)
Potássio (kg m ⁻³)	1.247	0.907
	1.244	0.833
	1.165	0.945
Cálcio (kg m ⁻³)	0.957	1.101
	0.981	1.181
	0.940	1.040
Magnésio (kg m ⁻³)	0.267	0.333
	0.246	0.279
	0.258	0.282

CAPÍTULO V. MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA EM UF E NF

Neste capítulo apresentam-se modelos de transporte de massa para a ultrafiltração do lactossoro e para a nanofiltração dos permeados da ultrafiltração. Os modelos propostos têm por base a revisão bibliográfica realizada e a natureza dos dados experimentais recolhidos.

5.1. Modelo de transporte de massa para a ultrafiltração do lactossoro

O lactossoro desnatado (alimentação) pode, simplificadaamente, ser considerado como uma solução aquosa diluída de lactose, proteínas, outros compostos de azoto e minerais. Na ultrafiltração do lactossoro desnatado a fracção proteica é preferencialmente retida, apresentando rejeições superiores a 90%, enquanto que os restantes componentes permeiam preferencialmente através da membrana. O modelo proposto é então desenvolvido com base nas rejeições aparentes à proteína bruta, considerando que o transporte dos outros constituintes não interfere. Com base no modelo das resistências em série (equação [2.4.81.]) e desprezando a resistência devida à formação de um gel pode escrever-se:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{cp} + R_f)} \quad [5.1.1.]$$

Nesta equação R_m é a resistência intrínseca da membrana que é constante e igual ao inverso da permeabilidade hidráulica intrínseca, R_{cp} é a resistência introduzida pela polarização por concentração e R_f a resistência à colmatção, devida a efeitos de adsorção e/ou à formação de depósitos à superfície da membrana. Na equação [5.1.1.] se a viscosidade do permeado e resistência total, R_t , soma das três resistências associadas em série forem constantes, para uma dada velocidade de circulação, concentração de soluto e temperatura, a representação gráfica dos fluxos de permeado em função da pressão transmembranar aplicada é uma linha recta. A partir da

determinação experimental da resistência intrínseca da membrana e da resistência à colmatação, pode calcular-se a partir do declive da recta obtida a resistência devida à polarização por concentração.

Por outro lado, se tomarmos como hipóteses de trabalho:

- (i) R_f é constante, aproximação válida quando a colmatação é causada por interações específicas membrana-soluto, as quais são geralmente pouco afectadas pelos parâmetros operatórios (Cheryan, 1998);
- (ii) R_{cp} varia proporcionalmente com a pressão através de uma constante de proporcionalidade ϕ , aproximação válida em condições de linearidade entre os fluxos de permeado e a pressão transmembranar e velocidades de circulação elevadas conducentes a camadas limites de pequena espessura e, portanto, coeficientes de transferência de massa elevados;
- (iii) ϕ é constante para uma dada viscosidade de permeado, velocidade de circulação e temperatura;

tem-se:

$$R_{cp} = \phi \Delta P \quad [5.1.2.]$$

a equação [5.1.1.] pode reescrever-se como:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f + \phi \Delta P)} \quad [5.1.3.]$$

A equação [5.1.3.] exprime um comportamento assintótico do fluxo em função da pressão, podendo ser linearizada da seguinte forma:

$$\frac{1}{J} = \mu(R_m + R_f) \frac{1}{\Delta P} + \mu \phi \quad [5.1.4.]$$

A equação [5.1.4.] é a equação duma linha recta de declive $\mu(R_m + R_f)$ e ordenada na origem $\mu \phi$. A determinação de ϕ a partir da ordenada na origem permite, por substituição na equação [5.1.2.], calcular as resistências da polarização por concentração, às várias pressões. Na equação [5.1.1.], se for adicionada a contribuição da pressão osmótica para os fluxos de permeado, a qual pode ser importante quando a concentração das macromoléculas junto à membrana é elevada, tem-se:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_f + R_{cp})} \quad [5.1.5.]$$

Uma vez que as rejeições à proteína são elevadas, é assumido que a sua concentração nos permeados (C_{sp}) é praticamente igual a zero. Partindo do modelo do filme descrito em 2.4.2.1. e da equação [2.4.52.], temos que:

$$C_{sm} = C_{sb} \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad [5.1.6.]$$

Em estudos experimentais com isolados proteicos de lactossoro, Jonsson (1984) obteve uma equação que permite determinar a pressão osmótica destas soluções, válida na gama de concentrações 0-50% (p/p):

$$\pi = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 \quad [5.1.7.]$$

com: $A_1 = 4.4585$; $A_2 = -1.723 \times 10^{-2}$; $A_3 = 8.0 \times 10^{-3}$, vindo π , em kPa.

Desprezando os coeficientes A_2 e A_3 , pode concluir-se que a pressão osmótica é directamente proporcional à concentração, podendo assim escrever-se:

$$\frac{C_{sm}}{C_{sb}} = \frac{\pi_{sm}}{\pi_{sb}} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \Leftrightarrow \pi_{sm} = \pi_{sb} \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad [5.1.8.]$$

Na equação [5.1.5.], tomando $\Delta\pi \approx \pi_{sm}$ uma vez que C_{sp} foi considerado como sendo praticamente igual a zero e substituindo a equação [5.1.8.], obtém-se:

$$J = \frac{\Delta P - \pi_{sb} \exp(J/K)}{\mu(R_m + R_f + R_{cp})} \quad [5.1.9.]$$

A utilização das equações [5.1.1.], [5.1.3.] e [5.1.9.] e sua comparação com os conjuntos de pontos experimentais (fluxos de permeado em função da pressão transmembranar aplicada) permitirá avaliar se os modelos propostos poderão ou não descrever o comportamento experimental observado.

A aplicação simultânea do modelo do filme (secção 2.4.2.1.) e do modelo estereoquímico de permeação, apresentado em 2.4.1.3., permite a determinação dos raios médios de poro das membranas de UF, assim como a detecção de interacções soluto-membrana, em várias condições experimentais. Nas figuras 5.1.1. e 5.1.2. apresentam-se as rotinas de cálculo para a determinação do raio médio de poro e das interacções soluto-membrana, respectivamente. Como se pode observar, o modelo integrado consiste em aplicar um conjunto de equações que descrevem o transporte de massa na camada fluida adjacente à membrana (equações [2.4.1.], [2.4.2.] [2.4.54.] e [2.4.64.]) e na membrana (equações [2.4.11.], [2.4.12.], [2.4.13.], [2.4.19.], [2.4.21.], [2.4.29.] e [2.4.35.]), com o propósito de obter uma rejeição intrínseca experimental

(R_{exp}^*) e uma rejeição intrínseca calculada (R_{cal}^*). O raio médio de poro é obtido por um processo iterativo que envolve a minimização da função S, definida como:

$$S = \sum_{i=1}^n \left(R_{\text{exp}}^* - R_{\text{cal}}^* \right)^2 \quad [5.1.10.]$$

A diferença entre a rejeição intrínseca experimental (R_{exp}^*) e a rejeição intrínseca calculada (R_{cal}^*) permite detectar a existência de interacções soluto-membrana, como se pode observar na figura 5.1.2.

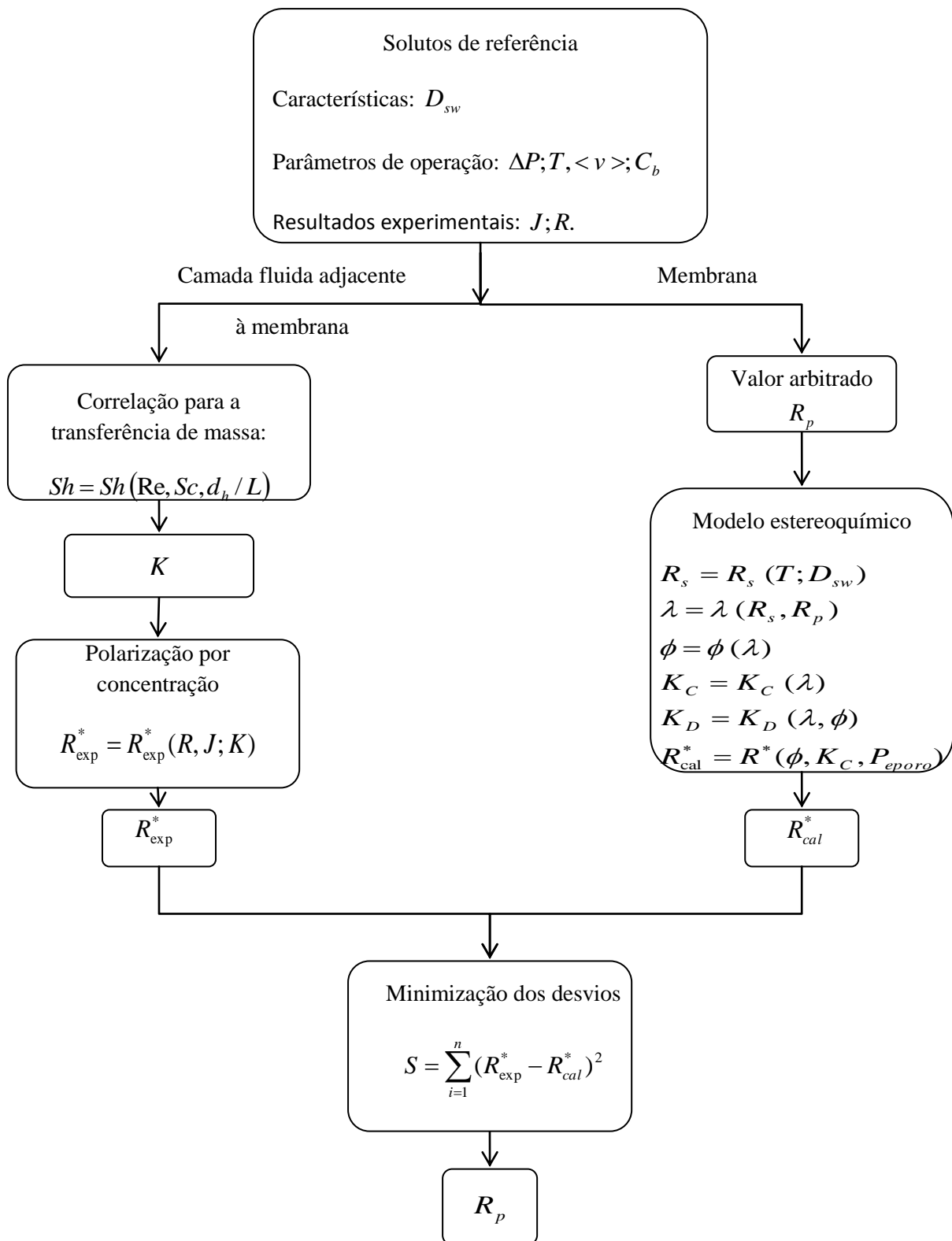


Figura 5.1.1. Rotina de cálculo para a determinação do raio médio de poro de membranas de UF e NF (adaptado de Rosa ,1995).

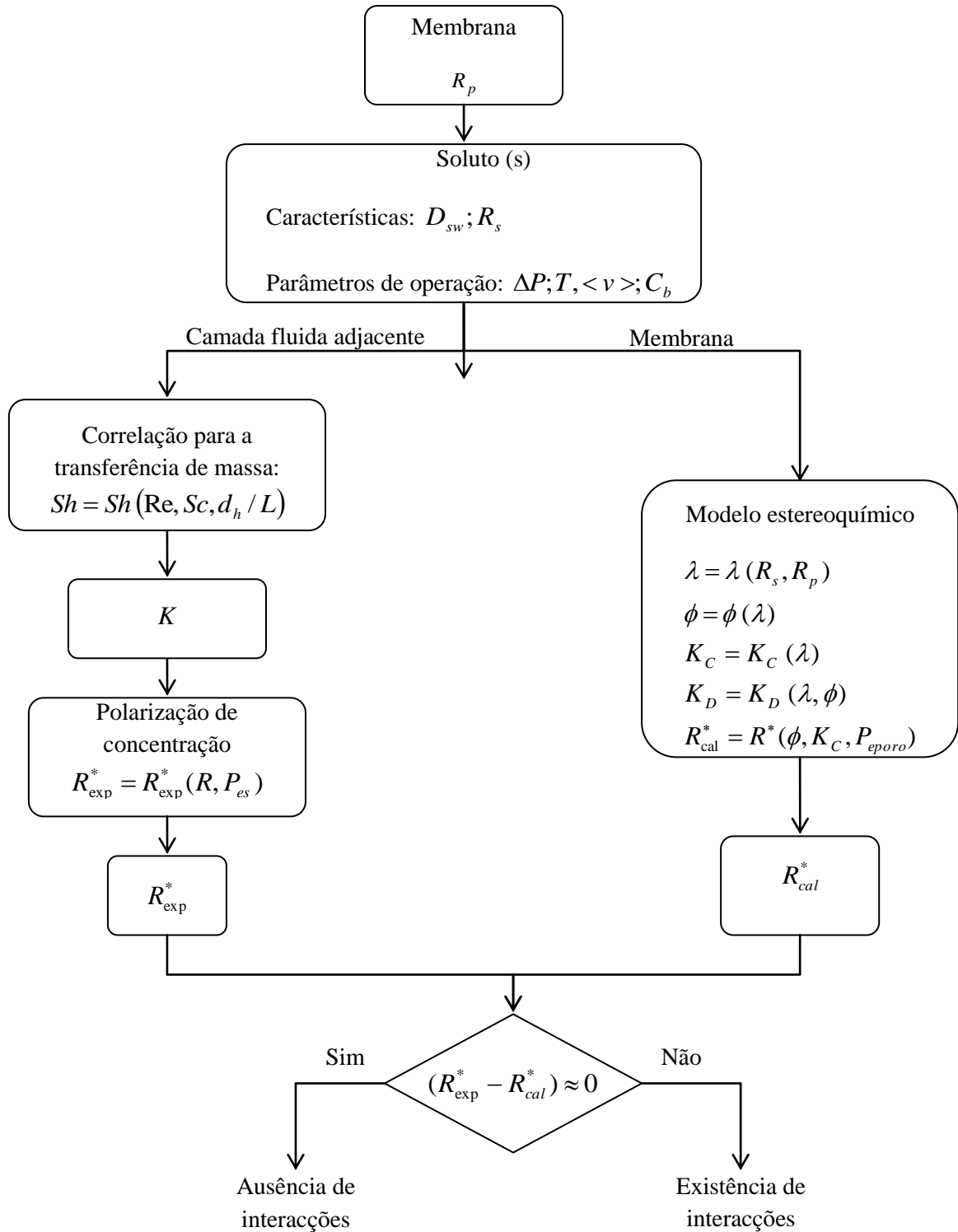


Figura 5.1.2.- Rotina de cálculo para a detecção de interações soluto-membrana (adaptado de Rosa, 1995).

5.2. Modelo de transporte de massa para a nanofiltração dos permeados

Os permeados resultantes da UF do lactossoro desnatado foram nanofiltrados para recuperação da lactose e produção dum permeado final com uma carga orgânica reduzida. O modelo das resistências em série (equação [2.4.81.]) é utilizado para estimar os fluxos de permeado em função da pressão transmembrana aplicada nos ensaios de recirculação total, considerando o efeito da pressão osmótica e desprezando a resistência devida à formação dum gel:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (R_m + R_f + R_{cp})} \quad [5.2.1.]$$

A pressão osmótica do permeado do lactossoro, devida principalmente à lactose, com a contribuição dos iões K^+ , Na^+ e Cl^- (Walstra, 2001) foi determinada experimentalmente por autores como Hiddink *et al.* (1980) como sendo de 0.61 MPa, a 10 °C. A resistência total à permeação R_T ($R_m + R_{cp} + R_f$) é estimada através do declive da recta obtida com base nos conjuntos de pontos experimentais (J , ΔP). A resistência intrínseca da membrana é o inverso da permeabilidade intrínseca da membrana e é determinada experimentalmente a partir dos fluxos de permeado à água pura e das pressões transmembranares, de acordo com a equação [2.4.9.]. A resistência devida à colmatção é determinada experimentalmente através dos fluxos de água pura antes e depois dos ensaios de permeação, de acordo com o processo descrito em 3.5.1.3. e através da equação [3.5.2.]. Nestas circunstâncias, pode então obter-se a resistência da polarização por concentração e ficar a conhecer a contribuição dos vários fenómenos envolvidos na transferência de massa através da membrana.

Nos ensaios de concentração, os fluxos de permeado são previstos pelo modelo das resistências em série, considerando a variação da pressão osmótica com a concentração do soluto, de acordo com o modelo proposto por Román *et al.* (2009). O modelo de transferência de massa proposto é aplicado à lactose, componente predominante dos permeados da ultrafiltração do lactossoro (exceptuando a água) e

principal responsável pela sua pressão osmótica. Sendo a pressão osmótica do concentrado obtida através da equação de van't Hoff (equação [2.4.77.]) e considerando que a concentração de lactose no permeado é praticamente igual a zero, pode escrever-se:

$$\Delta\pi = \pi_m = C_{sm}RT \quad [5.2.2.]$$

onde: C_{sm} é a concentração de lactose na camada de polarização junto à membrana (em mol m^{-3}); R , a constante universal dos gases perfeitos e T , a temperatura absoluta.

A equação [5.2.1.] pode então escrever-se:

$$J = \frac{\Delta P - C_{sm}RT}{\mu(R_m + R_f + R_{cp})} \quad [5.2.3.]$$

Uma vez que a razão entre a concentração de lactose à superfície da membrana e no seio do concentrado é o módulo de polarização de concentração β (secção 2.4.2.1.), obtém-se:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} - \frac{\beta C_{sb}RT}{\mu R_T} \quad [5.2.4.]$$

A representação gráfica de J em função de C_{sb} é uma linha recta, a partir de cuja ordenada na origem é possível determinar a resistência total (R_T) e a partir de cujo declive se pode determinar o módulo de polarização de concentração médio. Uma vez

conhecida a resistência total e a resistência da membrana é possível avaliar as resistências médias à polarização de concentração e à colmatagem.

Analogamente ao procedimento adoptado para as membranas de ultrafiltração, a determinação de um raio médio de poro para as membranas de NF é efectuada por recurso ao modelo integrado de permeação, no qual é utilizado o modelo do filme, na fase fluida adjacente à membrana e o modelo estereoquímico de permeação, na membrana, conforme o procedimento indicado na figura 5.5.1.

CAPÍTULO 6. TRATAMENTO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

6.1. Composição físico-química do lactossoro

Uma vez que o lactossoro estudado é um lactossoro doce (pH próximo de 6.0) a comparação entre a sua composição e a do lactossoro de vaca doce, que consta da tabela 2.1.1. (secção 2.1.) permite confirmar que o lactossoro de ovelha é mais rico em sólidos totais (108.34 kg m^{-3} em vez de $60\text{-}70 \text{ kg m}^{-3}$, no lactossoro de vaca), principalmente devido à sua maior riqueza em matéria gorda (20.79 kg m^{-3} em vez de $1\text{-}5 \text{ kg m}^{-3}$) e proteína bruta (17.74 kg m^{-3} em vez de $7\text{-}9 \text{ kg m}^{-3}$). O teor de lactose obtido foi também ligeiramente superior (52.0 kg m^{-3} , em vez de $42\text{-}50 \text{ kg m}^{-3}$). Em relação à composição mineral verifica-se que enquanto no lactossoro de vaca, de entre os minerais analisados que constam na tabela 2.1.1., o potássio é predominante (seguindo-se o sódio, o cálcio e o magnésio), no lactossoro analisado (tabela 4.1.1.) o sódio e o cloreto são os componentes minerais dominantes. Este resultado pode ser explicado pela adição de cloreto de sódio ao leite, quando do fabrico do queijo, conforme se pode observar no diagrama de fabrico do queijo, representado na figura 3.1.2. (secção 3.1.).

Ao compararmos a composição do lactossoro analisado com a de outros lactossoros de ovelha, obtida por autores diversos como Pereira *et al.* (2002), verificamos que os teores de sólidos totais, proteína e matéria gorda são superiores aos determinados por estes autores (Casper *et al.*, 1999). As diferenças verificadas poderão estar relacionadas ou com a composição do leite de origem e/ou com os processos de fabrico do queijo, do qual resultou o lactossoro.

6.1.1. Influência do pré-tratamento na composição do lactossoro

Com base nos resultados obtidos na caracterização físico-química do lactossoro e do lactossoro desnatado que constam na tabela 4.1. avaliou-se a influência do pré-tratamento na composição do lactossoro, através da comparação entre as concentrações médias de cada parâmetro analisado nos dois tipos de amostra.

O tratamento estatístico utilizado consistiu na aplicação dum teste t emparelhado às diferenças entre as médias das duas amostras, para cada um dos parâmetros. Antes da realização do teste verificaram-se as suas suposições, as quais são:

- (i) A distribuição dos erros não deve ser significativamente diferente da normal;
- (ii) As variâncias não devem ser significativamente diferentes;
- (iii) A correlação entre as duas variáveis deve ser significativa.

Na tabela 6.1.1., apresentam-se os valores de p do teste t emparelhado efectuado a cada um dos parâmetros analisados, para um intervalo de confiança de 95%, através da utilização do programa estatístico R.

Tabela 6.1.1. Valores de p do teste t emparelhado obtidos para cada um dos parâmetros com um intervalo de confiança a 95%, com indicação da dimensão da amostra.

Parâmetro	n	p
pH (25°C)	25	0.1790
K (S m ⁻¹)	23	0.5013
ρ (kg m ⁻³)	22	3.853E-9*
$\eta^{25^\circ C}$ (Pa.s) ⁽¹⁾	5	-
ST (kg m ⁻³) ⁽²⁾	25	-
SST (kg m ⁻³) ⁽²⁾	21	-
Azoto total (kg m ⁻³)	24	1.1879E-4*
Proteína bruta (kg m ⁻³)	22	6.323E-5*

Tabela 6.1.1. (cont.) Valores de p do teste t emparelhado obtidos para cada um dos parâmetros com um intervalo de confiança a 95%, com indicação da dimensão da amostra.

Parâmetro	n	p
Lactose (kg m ⁻³)	22	0.7492
Matéria gorda (kg m ⁻³) ⁽²⁾	23	-
Sódio (kg m ⁻³)	22	0.9190
Potássio (kg m ⁻³)	22	0.7396
Cálcio (kg m ⁻³)	24	0.06449
Magnésio (kg m ⁻³)	20	0.1365
Cloreto (kg m ⁻³)	22	0.2213
Ortofosfatos (kg m ⁻³)	18	0.09613

Legenda: K- condutividade eléctrica; ρ - massa específica; ST – sólidos totais; SST – sólidos totais em suspensão; *- as médias das duas amostras são significativamente diferentes; ⁽¹⁾- o teste t não foi realizado devido à reduzida dimensão da amostra (n=5); ⁽²⁾ – o teste t emparelhado não foi realizado porque as variâncias são significativamente diferentes e a correlação entre as duas variáveis é muito fraca.

Como se pode observar na tabela 6.1.1., o pré-tratamento realizado afectou significativamente a massa específica e a concentração de azoto total e, portanto, a proteína bruta. A massa específica do lactossoro desnatado é significativamente superior à do lactossoro inteiro (tabelas 4.1.1. e 6.1.1.), devido à redução considerável da concentração da matéria gorda ocorrida no pré-tratamento, a qual tem uma massa específica inferior à dos restantes componentes do lactossoro (Walstra *et al.*, 2001). A diminuição significativa observada nas concentrações de azoto total (e proteína bruta)

está provavelmente associada à remoção das partículas de caseína presentes no lactossoro, após o fabrico do queijo.

6.1.2. Eficiência do pré-tratamento

Na tabela 6.1.2. apresentam-se as eficiências de remoção, η , da matéria gorda, sólidos em suspensão totais e sólidos totais, determinadas de acordo com a equação [3.2.1.].

Tabela 6.1.2. Eficiências de remoção da matéria gorda, sólidos totais em suspensão e sólidos totais, após o pré-tratamento realizado

Componente	Eficiência da remoção (η)
Matéria gorda	0.988 ± 0.003 (95% I.C., n=22)
Sólidos em suspensão totais	0.873 ± 0.024 (95% I.C., n=22)
Sólidos totais	0.254 ± 0.020 (95% I.C., n=25)

Como seria de esperar e de acordo com as eficiências determinadas (tabela 6.1.2.), o pré-tratamento realizado removeu principalmente a matéria gorda, sólidos em suspensão totais e, conseqüentemente os sólidos totais, com remoções de cerca de 99%, 87% e 25%, respectivamente. A remoção dos sólidos totais foi inferior, uma vez que estes incluem também os sólidos dissolvidos, cuja concentração não foi significativamente afectada pelo pré-tratamento, conforme se pode observar na tabela 6.1.1.

Uma vez que os sólidos em suspensão são aqueles que ficam retidos, quando a amostra é filtrada através dum filtro de porosidade média $0.45 \mu m$ (APHA, 1985) isso

significa que a remoção observada (cerca de 87%) deverá corresponder possivelmente a componentes do lactossoro de diâmetro igual ou superior a este valor, principalmente resíduos de glóbulos de gordura, cujo diâmetro pode variar entre 0.1-10 μm (Walstra *et al.*, 2001), finos de caseína resultantes do fabrico do queijo e, também, microrganismos.

A eficiência do pré-tratamento poderia possivelmente ser melhorada, no que diz respeito à remoção dos sólidos em suspensão totais, efectuando uma segunda pré-filtração, antes do desnate.

6.2. Caracterização de membranas

Nesta secção são apresentados os tratamentos de dados utilizados para a determinação das permeabilidades hidráulicas das membranas estudadas, dos limites de exclusão molecular e do raio médio de poro das membranas de ultrafiltração e nanofiltração.

6.2.1. Permeabilidades hidráulicas, permeabilidades intrínsecas e resistências das membranas

Membranas de ultrafiltração

Com base nos dados relativos às pressões transmembranares aplicadas assim como aos fluxos de água desionizada medidos (tabela 4.2.1.) obtiveram-se rectas de regressão, a partir das quais se determinaram as permeabilidades hidráulicas das membranas de ultrafiltração. De acordo com a tabela 4.2.1., pode constatar-se que as rectas foram obtidas com 18 pontos experimentais, uma vez que os fluxos foram medidos em triplicado, a 6 pressões.

A permeabilidade hidráulica (L_p/μ) foi obtida através do declive da recta de regressão linear, de ordenada na origem nula, dada pela equação [2.4.9.] e vem expressa

no sistema SI em $\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. A permeabilidade intrínseca (L_p) foi calculada a partir do conhecimento da permeabilidade hidráulica e tem unidades SI de m ; a resistência intrínseca é o seu inverso, vindo portanto expressa em m^{-1} .

Na figura 6.2.1. estão representadas as rectas de regressão obtidas para as três membranas de ultrafiltração ensaiadas (ETNA10PP; GR81PP e GR61PP), a partir das quais se determinaram as permeabilidades hidráulicas e resistências das membranas.

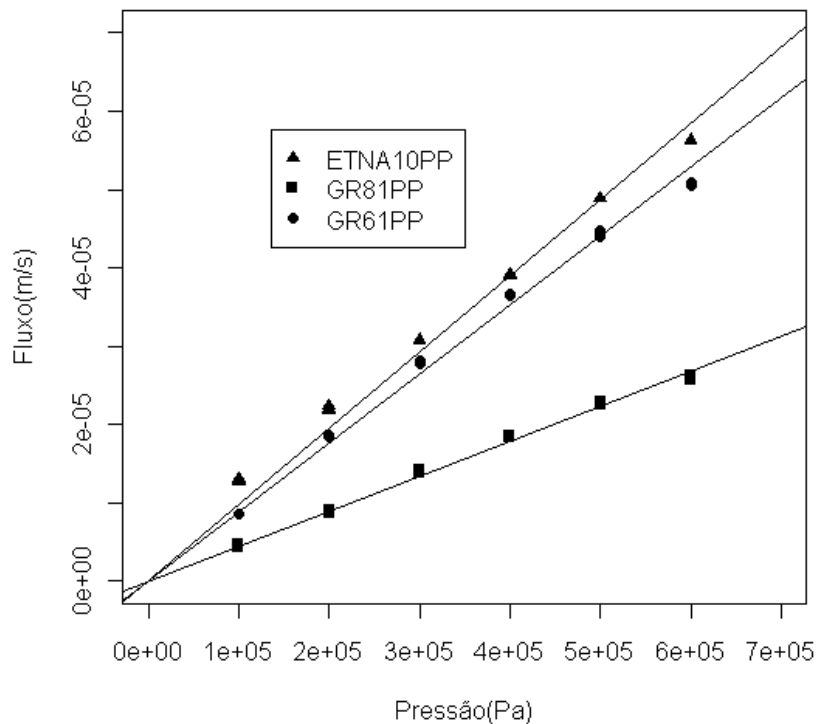


Figura 6.2.1. Rectas de regressão obtidas para as membranas de ultrafiltração, à temperatura de 25°C e a uma velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} .

As rectas de regressão, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a estimativa do declive e coeficiente de correlação (r), assim como a permeabilidade hidráulica, a permeabilidade intrínseca e a resistência das membranas de UF em estudo estão apresentadas na tabela 6.2.1.

Tabela 6.2.1. – Rectas de regressão com indicação dos intervalos de confiança a 95% (com n=18) e coeficiente de correlação, permeabilidade hidráulica, permeabilidade hidráulica intrínseca e resistência das membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e GR61PP).

Membrana	Recta de regressão	Permeabilidade hidráulica ($\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	Permeabilidade hidráulica intrínseca ⁽¹⁾ , L_p (m)	Resistência da membrana, R_m (m^{-1})
ETNA10PP	$J_v = 9.75\text{E-}11 (\pm 2.62\text{E-}12) \Delta P$ ($r = 0.999$)	9.75E-11	8.73E-14	1.15E13
GR81PP	$J_v = 4.48\text{E-}11 (\pm 6.85\text{E-}13) \Delta P$ ($r \approx 1$)	4.48E-11	4.01E-14	2.49E13
GR61PP	$J_v = 8.81\text{E-}11 (\pm 1.71\text{E-}12) \Delta P$ ($r = 0.999$)	8.81E-11	7.88E-14	1.27E13

⁽¹⁾- A viscosidade dinâmica da água pura à temperatura de 25°C, utilizada para o cálculo da permeabilidade hidráulica intrínseca foi de 0.8949E-3 (Perry, 1984).

Os resultados das permeabilidades e resistências (tabela 6.2.1.) permitem verificar que a permeabilidade hidráulica intrínseca das membranas de UF aumenta ao longo da sequência GR81PP → GR61PP → ETNA10PP. De facto, a permeabilidade hidráulica das membranas GR61PP é cerca do dobro da permeabilidade hidráulica das membranas GR81PP e a permeabilidade hidráulica das membranas ETNA10PP é ligeiramente superior à das membranas GR61PP e mais do dobro da permeabilidade hidráulica das membranas GR81PP. Esta ordenação resulta provavelmente das diferentes porosidades e/ou raios médios de poro das membranas, considerando válidos os modelos descritos pelas equações de Hagen-Poiseuille e Kozeny-Carman.

A resistência das membranas diminui ao longo da mesma série, dado que a resistência é inversamente proporcional à permeabilidade intrínseca.

Membranas de nanofiltração

A partir dos dados de pressões transmembranares aplicadas e dos fluxos de água desionizada que constam na tabela 4.2.2. obtiveram-se as rectas de regressão e determinaram-se as permeabilidades hidráulicas e resistências das membranas de nanofiltração. Como se pode observar na tabela 4.2.2., as rectas foram obtidas com 12 pontos experimentais, uma vez que os fluxos foram medidos em triplicado, a 4 pressões.

Na figura 6.2.2. estão representadas as rectas de regressão obtidas para as duas membranas de nanofiltração ensaiadas (NFT50-1ª Ger e NFT50-2ªGer.), a partir das quais se determinaram as permeabilidades hidráulicas e resistências das membranas.

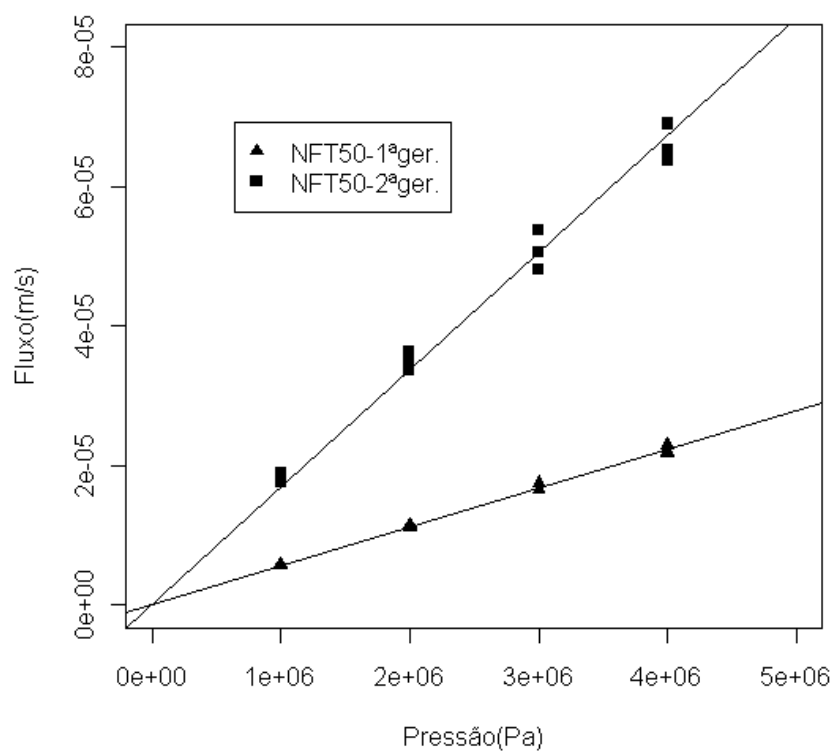


Figura 6.2.2. Rectas de regressão obtidas para as membranas de nanofiltração, à temperatura de 25°C e a uma velocidade de circulação de 0.94 m s⁻¹.

As rectas de regressão, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para a estimativa do declive e do coeficiente de correlação (r), assim como as permeabilidades hidráulicas e resistências das membranas de nanofiltração ensaiadas estão apresentadas na tabela 6.2.2.

Tabela 6.2.2. - Rectas de regressão com indicação dos intervalos de confiança a 95% (com n=12) e coeficiente de correlação, permeabilidade hidráulica, permeabilidade hidráulica intrínseca e resistência das membranas de NF (NFT50-1^a ger.e NFT-50-2^a ger.).

Membrana	Recta de regressão	Permeabilidade hidráulica ($\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	Permeabilidade hidráulica intrínseca ⁽¹⁾ , L_p (m)	Resistência da membrana, R_m (m^{-1})
NFT50-1 ^a geração (NF)	$J_v = 5.60\text{E-}12 (\pm 9.38\text{E-}14) \Delta P$ ($r \approx 1$)	5.60E-12	5.01E-15	2.00E14
NFT50-2 ^a geração (NF)	$J_v = 1.68\text{E-}11 (\pm 4.98\text{E-}13) \Delta P$ ($r = 0.999$)	1.68E-11	1.51E-14	6.64E13

⁽¹⁾- A viscosidade dinâmica da água à temperatura de 25°C, utilizada para o cálculo da permeabilidade hidráulica intrínseca foi de 0.8949E-3 (Perry, 1984).

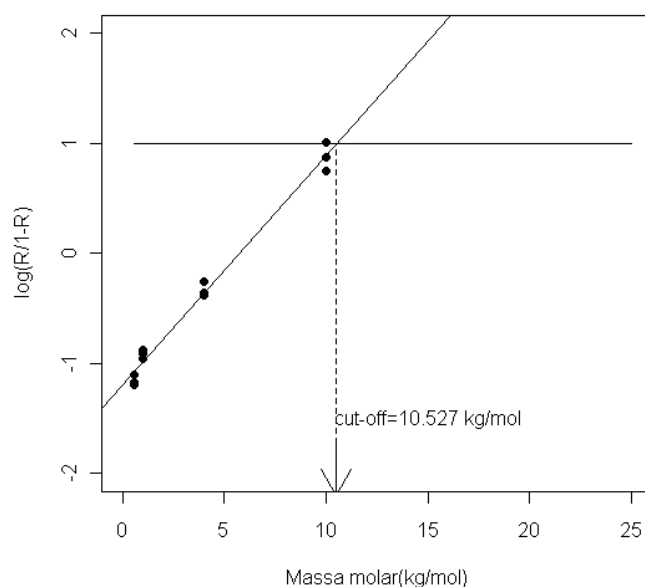
No que diz respeito às membranas de nanofiltração caracterizadas pode verificar-se que, apesar da referência do fabricante ser a mesma, a permeabilidade hidráulica das membranas NFT50-2^a geração é cerca do triplo da permeabilidade das membranas NFT50-1^a geração, correspondendo pois a membranas com características distintas.

Uma comparação entre estes resultados com os obtidos por outros autores (Magueijo *et al.*, 2005; Teixeira *et al.*, 2005) para membranas com idêntica referência e nas mesmas condições experimentais, respectivamente $1.66\text{E-}11 \text{ m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ e $1.63\text{E-}11 \text{ m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ permite verificar que a permeabilidade hidráulica das membranas de NFT50-2^a é semelhante à obtida por estes autores.

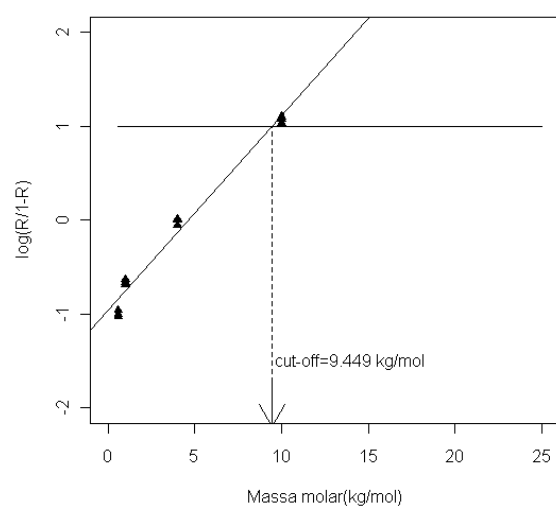
6.2.2. Limite de exclusão molecular (“cut-off”)

Os limites de exclusão molecular das membranas de ultrafiltração foram calculados com base nos coeficientes de rejeição aparente experimentais, R , apresentados na secção 4.2.2. (tabela 4.2.3.).

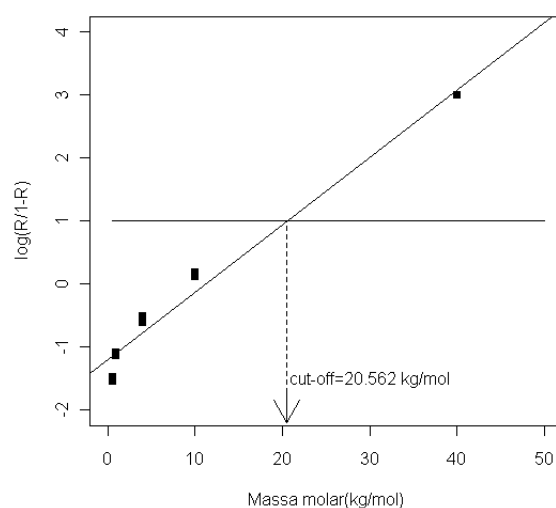
As representações gráficas de $\log(R/(1-R))$ em função da massa molar (M) dos solutos de referência, apresentam-se nas figuras 6.2.3. (a) para as membranas ETNA10PP; 6.2.3. (b) para as membranas GR81PP e 6.2.3. (c) para as membranas GR61PP.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.2.3. Determinação do limite de exclusão molecular das membranas de UF: (a) – membrana ETNA10PP; (b) – membrana GR81PP e (c) – membrana GR61PP.

Na tabela 6.2.3. apresentam-se os limites de exclusão molecular das membranas de ultrafiltração e de nanofiltração obtidos a partir do ajuste linear $\log(R/(1-R)) = a + bM$.

Tabela 6.2.3. Rectas de regressão, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para n=12 ,e limites de exclusão molecular das membranas de UF e NF

Membrana	Recta de regressão: $\log (R/(1-R)) = a+b M$	Coefficiente de correlação (r)	Cut-off (Da)
ETNA10PP (UF)	$\log (R/(1-R)) = (-1.20 \pm 0.09) + (0.21 \pm 0.02) M$	0.994	10527
GR81PP (UF)	$\log (R/(1-R)) = (-0.96 \pm 0.12) + (0.21 \pm 0.02) M$	0.990	9449
GR61PP (UF)	$\log (R/(1-R)) = (-1.20 \pm 0.18) + (0.11 \pm 0.001) M$	0.990	20562
NFT 50- 2ª geração (NF)	-	-	150 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Teixeira *et al.* (2005): o limite de exclusão molecular foi obtido de modo idêntico aos limites de exclusão molecular das membranas de UF desta tese.

Como se pode verificar na tabela 6.2.3., os limites de exclusão molecular obtidos para as membranas de UF são próximos dos indicados pelo fabricante (tabela 3.2.2.), sendo um pouco inferiores para as membranas GR81PP (10000) e um pouco superiores para as membranas ETNA10PP e GR61PP, 10000 e 20000, respectivamente. Estas diferenças poderão ser devidas quer à utilização de condições experimentais distintas e/ou métodos diferentes de determinação, os quais não são indicadas no catálogo do fabricante.

6.2.3. Aplicação de modelos para determinação do raio médio de poro

Os raios médios de poro foram obtidos através da aplicação do modelo do filme e do modelo estereoquímico de permeação, apresentados nas secções 2.4.2.1 e 2.4.1.3. e cuja rotina de cálculo foi previamente apresentada na figura 5.1.1.

Os cálculos efectuados tendentes à determinação dos raios médios de poro das membranas de UF e NF são apresentados no Anexo 4 (Tabelas A.4.1. e A.4.2.). A minimização da função S foi efectuada por recurso ao Programa Excel, no Solver.

Na tabela 6.2.4. apresentam-se os raios médios de poro das membranas de UF e NF obtidos por aplicação do modelo integrado de permeação.

Tabela 6.2.4.—Raios médios de poro das membranas de UF e NF

Membrana	Raio médio de poro (nm)
ETNA10PP	3.31
GR81PP (UF)	3.41
GR61PP (UF)	4.69
NFT50-2 ^a geração (NF)	0.45

Observando os resultados da tabela 6.2.4., verifica-se que o maior raio médio de poro corresponde às membranas GR61PP, enquanto que os raios médios de poro das membranas ETNA10PP e GR81PP são próximos. Estes resultados estão de acordo com os limites de exclusão molecular obtidos, correspondendo o maior raio médio de poro às membranas de maior limite de exclusão molecular.

Palacio *et al.* (2001) determinaram por microscopia de varrimento os raios médios de poro das membranas GR81PP e GR61PP, tendo obtido valores próximos (3.4 e 3.9 nm) aos que constam na tabela 6.2.4.

O raio médio de poro das membranas de nanofiltração é idêntico ao obtido, pela mesma metodologia por Teixeira *et al.* (2005), o qual foi de 0.43 nm.

Ao analisar simultaneamente os resultados correspondentes às permeabilidades hidráulicas intrínsecas (tabela 6.2.1.) com os raios médios dos poros verifica-se que, no caso das membranas da série GR, à maior permeabilidade hidráulica corresponde um raio médio de poro maior, como seria de esperar. No entanto, as membranas ETNA10PP embora apresentem a maior permeabilidade hidráulica intrínseca têm o menor raio médio de poro. Estes resultados poderão ser devidos a diferentes porosidades das membranas e/ou distribuições de tamanho de poro, parâmetros também muito importantes na caracterização de membranas .

6.2.4. Breves conclusões da caracterização das membranas

A breve caracterização de membranas realizada permitiu concluir que, no que diz respeito à ultrafiltração, as membranas que apresentaram as permeabilidades hidráulicas mais elevadas (ETNA10PP e GR61PP) parecem ser as mais promissoras para a separação da fracção proteica do lactossoro.

Em relação à nanofiltração, as membranas NFT50-2^a geração, pelo mesmo motivo, serão talvez também as mais adequadas para a nanofiltração dos permeados da ultrafiltração do lactossoro.

6.3. Ultrafiltração do lactossoro

A ultrafiltração do lactossoro foi efectuada em modo de recirculação total e em modo de concentração. Os ensaios em modo de recirculação total tiveram como objectivo avaliar a influência das variáveis operatórias mais importantes na eficiência do processo, em termos dos fluxos de permeação e dos coeficientes de retenção

aparente a vários constituintes. Nestas circunstâncias, as variáveis experimentais analisadas foram a pressão transmembranar aplicada, a velocidade de circulação e a temperatura. Com base nos resultados obtidos nestes ensaios, seleccionaram-se as condições experimentais, assim como a membrana mais adequada para a realização dos ensaios de concentração. Os ensaios de concentração, efectuados com as membranas seleccionadas e nas condições experimentais mais favoráveis, permitiram avaliar a influência da concentração nos fluxos de permeação e retenções aparentes aos diversos componentes.

6.3.1. Ensaio em modo de recirculação total

Os ensaios em modo de recirculação total foram realizados com as membranas em estudo (ETNA10PP, GR81PP e GR61PP), a diferentes pressões e velocidades de circulação. Com as membranas ETNA10PP efectuaram-se também ensaios em recirculação total a várias temperaturas, mantendo constante a velocidade de circulação. Os resultados referentes a estes ensaios foram apresentados no capítulo dos Resultados .

6.3.1.1. Influência da pressão transmembranar e da velocidade de circulação nos fluxos de permeado e rejeições aparentes

A variação dos fluxos de permeação com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação, assim como a comparação com os fluxos de água pura, para as três membranas em estudo, é de seguida apresentada.

A variação dos fluxos de permeação experimentais com a pressão transmembranar aplicada, às diferentes velocidades de circulação analisadas, assim como a sua comparação com os fluxos de água pura (J_w) para as membranas ETNA10PP apresenta-se na figura 6.3.1. Os dados utilizados para o tratamento destes resultados são os que constam nas tabelas 4.2.1. e 4.3.1., do capítulo 4.

Observando a figura 6.3.1. constata-se que os maiores fluxos de permeação foram medidos às duas velocidades de circulação mais elevadas (0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1}), uma vez que quando a velocidade de circulação da alimentação é mais elevada a espessura da camada limite de difusão é menor, favorecendo assim a transferência de massa na fase fluida adjacente à membrana.

Para todas as velocidades de circulação se observa que os fluxos crescem linearmente com a pressão transmembranar aplicada até um determinado valor de pressão, obtendo-se depois um patamar de fluxo constante. Para a velocidade de circulação mais baixa (0.47 m s^{-1}) analisada, a linearidade ocorre até à pressão transmembranar de cerca de $1.0\text{E}+5 \text{ Pa}$, obtendo-se a partir desta pressão um patamar de fluxo constante com um valor médio de $9.64\text{E}-6 \text{ m s}^{-1}$. Às duas velocidades de circulação mais elevadas (0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1}) os fluxos variam linearmente com a pressão transmembranar aplicada até aproximadamente $2.0\text{E}+5 \text{ Pa}$; para pressões superiores a $2.0\text{E}+5$, os fluxos permanecem constantes com valores médios de $1.55\text{E}-5 \text{ m s}^{-1}$ e $1.64\text{E}-5 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente para as velocidades de 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} .

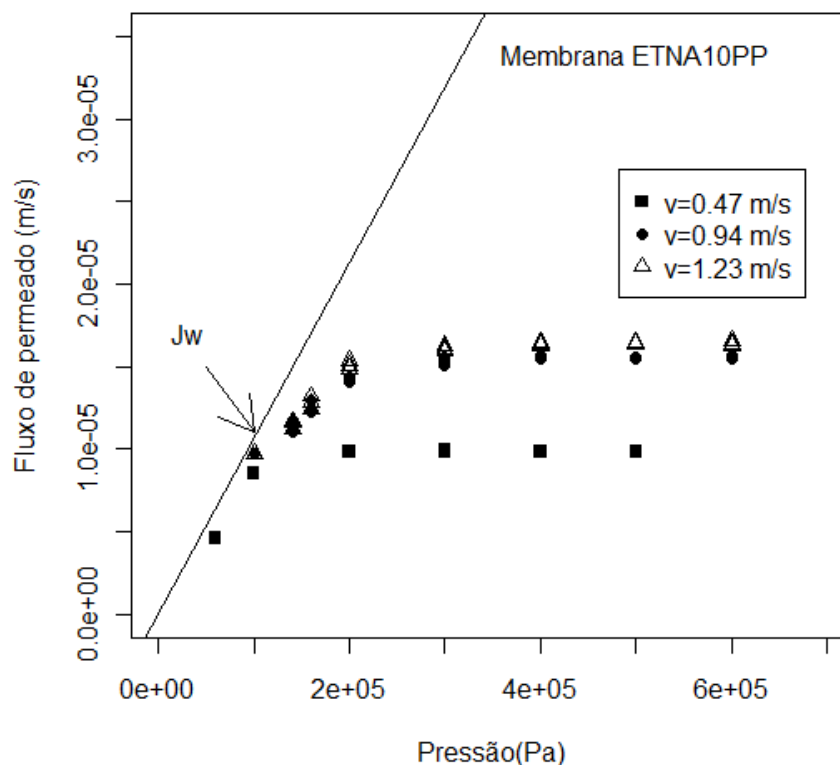


Figura 6.3.1. – Variação dos fluxos de permeação com a pressão e velocidade de circulação para as membranas ETNA10PP, durante a ultrafiltração do lactossoro e comparação com os fluxos de água pura (J_w), à temperatura de 25 °C.

As equações das rectas obtidas nas regiões lineares e nas regiões de fluxo constante (patamar limite), com indicação dos intervalos de confiança a 95% para os parâmetros estimados, assim como os respectivos coeficientes de correlação (ρ), número de pontos experimentais utilizados (n) e nível de significância (p) constam na tabela 6.3.1.

Tabela 6.3.1. Equações das rectas de regressão linear dos fluxos de permeado em função da pressão e das rectas de fluxo constante obtidas no intervalo de pressões indicado, às velocidades de circulação analisadas, para as membranas ETNA10PP.

Velocidade de circulação (m s^{-1})	ΔP (Pa)	Equação da recta experimental
0.47	$\Delta P \leq 1.0\text{E}+5$	$J_v = (9.70\text{E}-11 \pm 2.37\text{E}-12) \Delta P$ $+(- 1.19\text{E}-6 \pm 1.96\text{E}-7)$ $\rho = 0.999$; $n = 6$; $p = 3.60\text{E}-8$
	$1.0\text{E}+5 < \Delta P \leq 5.0\text{E}+5$	$J_v = (9.64\text{E}-6 \pm 1.59\text{E}-7)$
0.94	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 2.0\text{E}+5$	$J_v = (4.56\text{E}-11 \pm 4.84\text{E}-12) \Delta P$ $+ (5.16\text{E}-6 \pm 7.47\text{E}-7)$ $\rho = 0.989$; $n = 12$; $p = 1.34\text{E}-9$
	$\Delta P > 2.0\text{E}+5$	$J_v = (1.55\text{E}-5 \pm 1.09\text{E}-7)$
1.23	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 2.0\text{E}+5$	$J_v = (5.43\text{E}-11 \pm 5.38\text{E}-12) \Delta P$ $+ (4.51\text{E}-6 \pm 8.31\text{E}-7)$ $\rho = 0.990$; $n = 12$; $p = 6.86\text{E}-10$
	$\Delta P > 2.0\text{E}+5$	$J_v = (1.64\text{E}-5 \pm 1.07\text{E}-7)$

Na tabela 6.3.1. verifica-se que muito embora exista uma relação linear significativa ($p < 0.001$) entre os fluxos de permeado e a pressão transmembranar até à pressão de $2.0\text{E}+5$ Pa, para as duas velocidades de circulação mais elevadas e até $1.0\text{E}+5$ Pa para a velocidade de 0.47 m s^{-1} , esta análise deveria ter sido efectuada com um maior conjunto de pressões diferentes, a fim de se conseguir definir melhor a pressão (ou fluxo) a partir do qual começam a ocorrer desvios à linearidade.

Quando se comparam os fluxos de permeado do lactossoro com os fluxos de água pura (figura 6.3.1. e tabela 6.3.2.) verifica-se que à velocidade de circulação mais baixa os fluxos de permeado do lactossoro são sempre inferiores aos fluxos da água pura para todas as pressões, enquanto que às duas velocidades mais elevadas os fluxos são iguais aos da água pura à pressão de 1,0E+5 Pa, afastando-se deste comportamento a partir desta pressão.

Na tabela 6.3.2., onde se apresentam os fluxos médios de água pura (J_w), os fluxos de permeado do lactossoro (J_v) assim como as razões J_v/J_w , pode observar-se que os fluxos de permeado se afastam cada vez mais dos correspondentes fluxos de água pura à medida que a pressão aumenta, devido provavelmente ao aumento da polarização por concentração e/ou de outros fenómenos que ofereçam resistência à transferência de massa e que dependam da pressão.

Tabela 6.3.2. - Fluxos médios de água pura (J_w), fluxos de permeado (J_v) e razões J_v/J_w , obtidos às velocidades de circulação de 0.47, 0.94 e 1.23 m s⁻¹, para as membranas ETNA10PP, à temperatura de 25°C e no intervalo de pressões estudado.

ΔP (Pa)	J_w (ms ⁻¹)	J_v (m s ⁻¹) v = 0.47 m s ⁻¹	J_v (m s ⁻¹) v = 0.94 m s ⁻¹	J_v (m s ⁻¹) v = 1.23 m s ⁻¹	J_v/J_w (v = 0.47 m s ⁻¹)	J_v/J_w (v = 0.94 m s ⁻¹)	J_v/J_w (v = 1.23 m s ⁻¹)
0.60E+5	5.85E-6	4.63E-6			0.791		
1.00E+5	9.75E-6	8.51E-6	9.75E-6	9.75E-6	0.873	1.000	1.000
1.40E+5	1.37E-5	9.03E-6	1.14E-5	1.15E-5	0.659	0.835	0.842
1.60E+5	1.56E-5	9.45E-6	1.26E-5	1.28E-5	0.606	0.808	0.821
2.00E+5	1.95E-5	9.80E-6	1.43E-5	1.51E-5	0.503	0.733	0.774
3.00E+5	2.93E-5	9.88E-6	1.53E-5	1.61E-5	0.337	0.523	0.550
4.00E+5	3.90E-5	9.85E-6	1.56E-5	1.64E-5	0.253	0.400	0.421
5.00E+5	4.88E-5	9.84E-6	1.56E-5	1.64E-5	0.202	0.320	0.336
6.00E+5	5.85E-5		1.56E-5	1.64E-5		0.267	0.280

Na figura 6.3.2. mostra-se a variação dos fluxos de permeado com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação para o lactossoro desnatado, assim como a sua comparação com os fluxos de água pura, em relação às membranas GR81PP. Os dados utilizados para o tratamento dos resultados são os que se encontram na tabela 4.2.1. e 4.3.2., do capítulo 4.

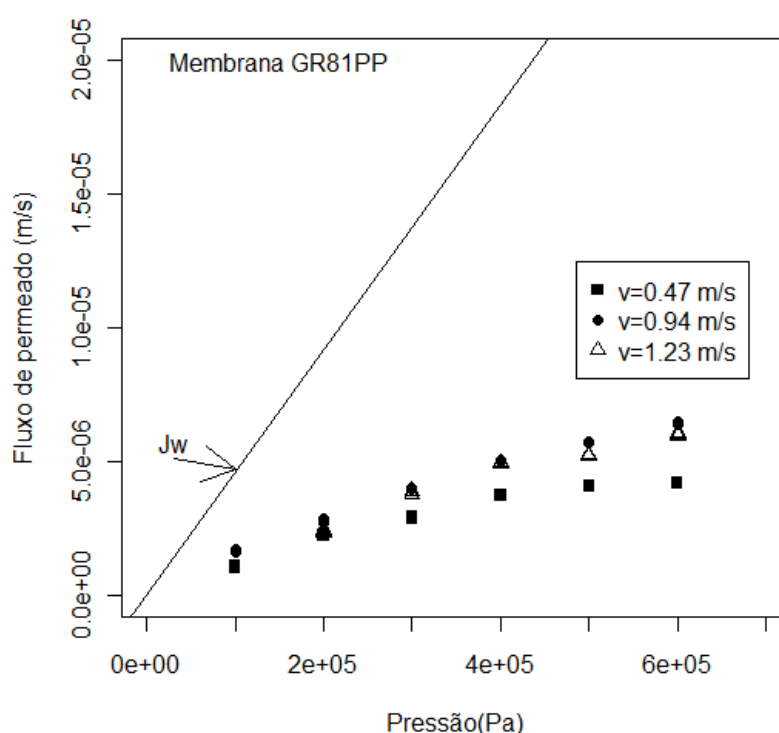


Figura 6.3.2. – Variação dos fluxos de permeado com a pressão e velocidade de circulação para as membranas GR81PP, durante a ultrafiltração do lactossoro e comparação com os fluxos de água pura (J_w), à temperatura de 25 °C.

A observação da figura 6.3.2. permite constatar que os fluxos de permeado são inferiores à velocidade de circulação mais baixa e quase coincidentes às velocidades de circulação mais elevadas, pelo facto destas velocidades serem muito próximas.

Por outro lado, verifica-se que os fluxos de permeado crescem linearmente com a pressão transmembranar aplicada até à pressão de $4.0E+5 Pa$, para a velocidade de circulação de $0,47 ms^{-1}$, obtendo-se então um patamar de fluxo constante (cerca de

$4.10\text{E-}6 \text{ ms}^{-1}$), entre $5.0\text{E+}5 \text{ Pa}$ e $6.0\text{E+}5 \text{ Pa}$. Para as duas velocidades de circulação mais elevadas, os fluxos de permeado crescem de uma forma linear com a pressão, em toda a gama de pressões analisada. A aplicação do modelo linear aos conjuntos de valores de pressão e fluxos de permeado para as três velocidades de circulação, resultou na obtenção das rectas de regressão, cujas equações são apresentadas na tabela 6.3.3, indicando-se também os intervalos de confiança a 95% para os parâmetros estimados, assim como os respectivos coeficientes de correlação (ρ), número de pontos experimentais utilizados (n) e significância do modelo linear (p). Na tabela 6.3.3. indica-se também a equação da recta horizontal, correspondente ao patamar de fluxo constante ($4.0\text{E+}5 < \Delta P \leq 6.0\text{E+}5$).

Tabela 6.3.3. Equações das rectas de regressão linear dos fluxos em função da pressão e das rectas de fluxo constante, obtidas às velocidades de circulação de 0.47 m s^{-1} , 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , com as membranas GR81PP.

Velocidade de circulação (m s^{-1})	ΔP (Pa)	Equação da recta experimental
0.47	$1.0\text{E+}5 \leq \Delta P \leq 4.0\text{E+}5$	$J_v = (8.86\text{E-}12 \pm 2.58\text{E-}13) \Delta P + (1.95\text{E-}7 \pm 7.06\text{E-}8)$ $\rho = 0.999$; $n = 12$; $p = 3.52\text{E-}15$
	$4.0\text{E+}5 < \Delta P \leq 6.0\text{E+}5$	$J_v = 4.10\text{E-}6 \pm 7.49\text{E-}8$
0.94	$1.0\text{E+}5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E+}5$	$J_v = (9.66\text{E-}12 \pm 5.62\text{E-}13) \Delta P + (8.71\text{E-}7 \pm 2.19\text{E-}7)$ $\rho = 0.994$; $n = 18$; $p < 2.2\text{E-}16$.
1.23	$1.0\text{E+}5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E+}5$	$J_v = (9.51\text{E-}12 \pm 3.91\text{E-}13) \Delta P + (7.72\text{E-}7 \pm 1.66\text{E-}7)$ $\rho = 0.998$; $n = 15$; $p < 2.2\text{E-}16$.

Conforme os dados que constam na tabela 6.3.3. pode verificar-se que a relação linear é significativa ($p < 0,0001$) para as três velocidades de circulação e até às pressões ensaiadas. Isto significa que, em termos de fluxos de permeado, a pressão óptima de trabalho é $4.0\text{E}+5$ Pa para a velocidade de 0.47 m s^{-1} , enquanto que para as velocidades de 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , os fluxos crescem sempre proporcionalmente com a pressão até $6.0\text{E}+5$ Pa.

Quando se comparam os fluxos de permeado do lactossoro com os correspondentes fluxos de água pura verifica-se que os primeiros são sempre inferiores, no intervalo de pressões analisado e para qualquer das velocidades de circulação estudadas, comportamento este descrito por Field *et al.*(1995) como forma fraca do fluxo crítico. Este facto é uma consequência da retenção preferencial pela membrana de certas espécies (neste caso, principalmente proteína) que origina a polarização por concentração e/ou da colmatação da membrana, fenómenos extensivamente descritos por vários autores (Rosa, 1995; Cheryan, 1998; Mulder, 1998; Daufin *et al.*, 1998).

Na tabela 6.3.4. apresentam-se os fluxos de água pura (J_w), os fluxos de permeado do lactossoro (J_v) e as razões J_v/J_w , às várias pressões e velocidades de circulação estudadas.

Tabela 6.3.4. Fluxos de água pura, fluxos de permeado e razões J_v/J_w obtidos às velocidades de circulação de 0.47, 0.94 e 1.23 m s^{-1} , para as membranas GR81PP, à temperatura de 25°C e no intervalo de pressões estudado.

ΔP (Pa)	J_w (m s^{-1})	J_v (m s^{-1}) $v = 0.47$ m s^{-1}	J_v (m s^{-1}) $v = 0.94$ m s^{-1}	J_v (m s^{-1}) $v = 1.23$ m s^{-1}	J_v/J_w ($v = 0.47$ m s^{-1})	J_v/J_w ($v = 0.94$ m s^{-1})	J_v/J_w ($v = 1.23$ m s^{-1})
1.00E+5	4.48E-06	1.07E-6	1.65E-6		0.239	0.369	
2.00E+5	8.96E-06	2.15E-6	2.76E-6	2.65E-6	0.240	0.308	0.296
3.00E+5	1.34E-05	2.87E-6	3.96E-6	3.55E-6	0.214	0.295	0.264
4.00E+5	1.79E-05	3.73E-6	5.00E-6	4.38E-6	0.208	0.279	0.245
5.00E+5	2.24E-05	4.04E-6	5.69E-6	5.08E-6	0.180	0.254	0.227
6.00E+5	2.69E-05	4.16E-6	6.45E-6	5.87E-6	0.155	0.240	0.218

Como se pode observar na tabela 6.3.4., as razões J_v/J_w são sempre bastante inferiores a 1 para qualquer uma das pressões e velocidades de circulação analisadas, variando globalmente entre cerca de 0.37 (valor máximo) e 0.16 (valor mínimo), facto este que nos confirma a presença de resistências elevadas à transferência de massa. À menor velocidade de circulação observam-se os fluxos relativos menores, possivelmente devido à maior importância do fenómeno da polarização por concentração. Os fluxos relativos diminuem em geral com o aumento da pressão transmembranar, comportamento idêntico ao observado com as membranas ETNA10PP, e que significa que as resistências à transferência de massa também são maiores às pressões mais elevadas.

Membrana GR61PP

Com base nos resultados que constam nas tabelas 4.2.1. e 4.3.3., do capítulo 4, obteve-se a figura 6.3.3., na qual se apresenta a variação dos fluxos de permeado com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação para o lactossoro desnatado, assim como a sua comparação com os fluxos de água destilada, J_w .

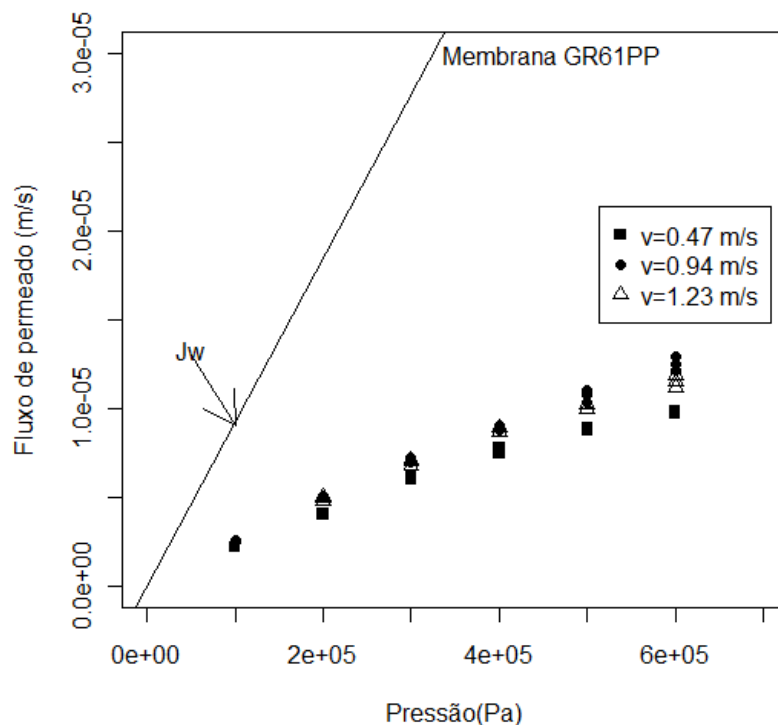


Figura 6.3.3. Variação dos fluxos de permeado com a pressão e velocidade de circulação para as membranas GR61PP, durante a ultrafiltração do lactossoro e comparação com os fluxos de água pura (J_w), à temperatura de 25 °C.

Conforme se pode observar na figura 6.3.3., os fluxos de permeado crescem com a pressão transmembranar aplicada, para qualquer uma das velocidades analisadas. No entanto, à menor velocidade de circulação analisada (0.47 m s^{-1}), os fluxos para além de serem mais baixos tendem a atingir um valor constante (cerca de $9.3\text{E-}6 \text{ m s}^{-1}$) na zona de pressões entre $5.0\text{E}+5 \text{ Pa}$ e $6.0\text{E}+5 \text{ Pa}$.

Na tabela 6.3.5. apresentam-se as equações das rectas de regressão obtidas nas zonas lineares, os intervalos de confiança a 95% para os parâmetros estimados, os coeficientes de correlação (ρ), o número de pontos experimentais utilizados (n) e significância do modelo linear (p). Indicam-se também as rectas horizontais, correspondentes aos intervalos de pressão nos quais o fluxo se manteve constante.

Tabela 6.3.5. Equações das rectas de regressão linear dos fluxos em função da pressão e das rectas de fluxo constante, obtidas às velocidades de circulação de 0.47 m s^{-1} , 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} com as membranas GR61PP.

Velocidade de circulação (m s^{-1})	ΔP (Pa)	Equação da recta de regressão
0.47	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 4.0\text{E}+5$	$J_v = (1.82\text{E}-11 \pm 5.58\text{E}-13) \Delta P + 1.52\text{E}-7 \pm 7.06\text{E}-7$ $\rho = 0.999$; $n = 12$; $p = 5.51\text{E}-15$
	$4.0\text{E}+5 < \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$J_v = 9.31\text{E}-6 \pm 5.15\text{E}-7$
0.94	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$J_v = (1.97\text{E}-11 \pm 9.52\text{E}-13) \Delta P + 9.20\text{E}-7 \pm 3.71\text{E}-7$ $\rho = 0.996$; $n = 18$; $p < 2.2\text{E}-16$
1.23	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$J_v = (1.63\text{E}-11 \pm 1.09\text{E}-12) \Delta P + 1.94\text{E}-6 \pm 4.65\text{E}-7$ $\rho = 0.994$; $n = 15$; $p = 9.0\text{E}-14$

Os resultados da tabela 6.3.5. confirmam a existência dum comportamento linear significativo entre os fluxos de permeado e a pressão aplicada, às velocidades de circulação e intervalos de pressão indicados, à temperatura de 25°C .

Na tabela 6.3.6., comparam-se os fluxos médios de água pura (J_w), os fluxos médios de permeado (J_v) e as razões (J_v/J_w), para as várias pressões analisadas e velocidades de circulação.

Tabela 6.3.6. Fluxos de água pura, fluxos de permeado e razões J_v/J_w obtidos às velocidades de circulação de 0.47, 0.94 e 1.23 m s⁻¹, para as membranas GR61PP, à temperatura de 25°C e no intervalo de pressões estudado.

ΔP (Pa)	J_w (ms ⁻¹)	J_v (m s ⁻¹) v = 0.47 m s ⁻¹	J_v (m s ⁻¹) v = 0.94 m s ⁻¹	J_v (m s ⁻¹) v = 1.23 m s ⁻¹	J_v/J_w (v = 0.47 m s ⁻¹)	J_v/J_w (v = 0.94 m s ⁻¹)	J_v/J_w (v = 1.23 m s ⁻¹)
1.00E+5	8.81E-06	2.17E-06	2.50E-06		0.247	0.284	
2.00E+5	1.76E-05	4.03E-06	5.03E-06	4.94E-06	0.229	0.285	0.281
3.00E+5	2.64E-05	6.03E-06	7.13E-06	6.96E-06	0.228	0.270	0.263
4.00E+5	3.52E-05	7.64E-06	8.92E-06	8.74E-06	0.217	0.253	0.248
5.00E+5	4.41E-05	8.86E-06	1.07E-05	1.01E-05	0.201	0.243	0.228
6.00E+5	5.29E-05	9.75E-06	1.25E-05	1.15E-05	0.184	0.236	0.218

Na tabela 6.3.6. verifica-se que os fluxos relativos variam entre cerca de 0.28 a 0.18 para as velocidades de circulação ensaiadas, indicando-nos que existem fortes interacções entre a membrana e os solutos e/ou a polarização de concentração é elevada. A intensidade destas forças resistivas aumenta com a pressão, uma vez que os fluxos relativos diminuem também com esta variável. À velocidade de circulação mais baixa os fluxos relativos são ainda menores, provavelmente devido a uma maior intensidade da polarização por concentração.

6.3.1.2. Variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta, lactose e sólidos totais com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação

A variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína, à lactose e aos sólidos totais com a pressão transmembranar é apresentada nesta secção, para as membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP, com base nos dados que constam nas tabelas 4.3.4., 4.3.5. e 4.3.6. (do capítulo 4), respectivamente.

Membrana ETNA10PP

A variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais com a pressão transmembranar e a velocidade de circulação é apresentada nas figuras 6.3.4., 6.3.5. e 6.3.6, para as membranas ETNA10PP.

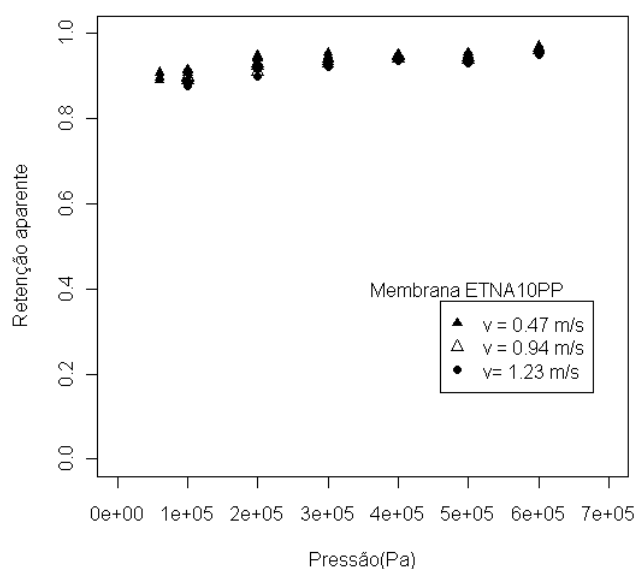


Figura 6.3.4. Variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta com a pressão transmembranar aplicada para as membranas ETNA10PP, à temperatura de 25°C.

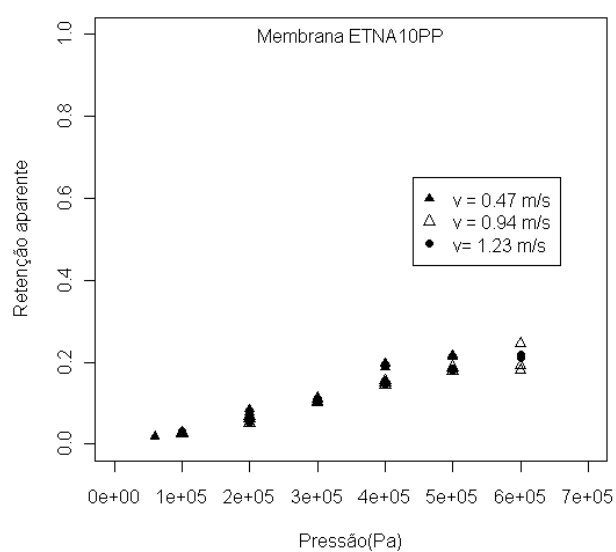


Figura 6.3.5. Variação dos coeficientes de retenção aparente à lactose com a pressão transmembranar aplicada para as membranas ETNA10PP, à temperatura de 25°C.

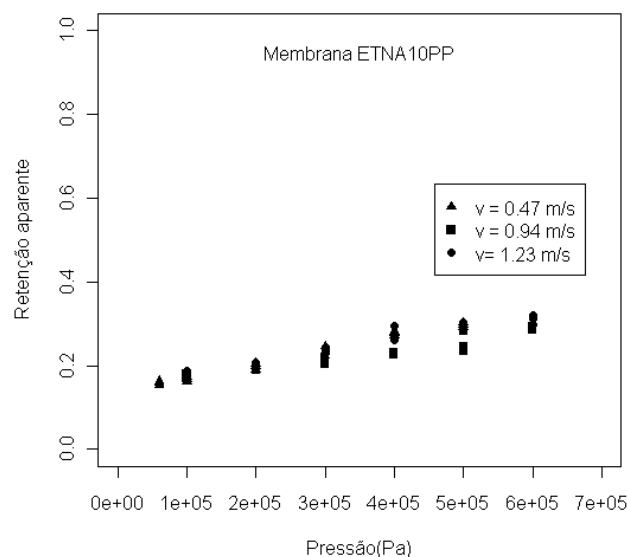


Figura 6.3.6. Variação dos coeficientes de retenção aparente aos sólidos totais com a pressão transmembranar aplicada para as membranas ETNA10PP, à temperatura de 25°C.

Os coeficientes de retenção aparente à proteína bruta são elevados (situando-se entre 0.90 e 0.96) e praticamente idênticos para as três velocidades de circulação, crescendo apenas ligeiramente (cerca de 7%) com a pressão.

Os coeficientes de retenção aparente à lactose (componente que permeia preferencialmente através da membrana) são baixos e aumentam linearmente com a pressão aplicada, desde 0.017 (à pressão de 0.6E+5 Pa) até 0.242 (à pressão de 6.0E+5 Pa), sendo cerca de 10% superiores à velocidade de circulação mais baixa, provavelmente como resultado do efeito da polarização de concentração, o qual é mais acentuado para baixas velocidades de circulação.

As retenções aparentes aos sólidos totais crescem também com a pressão transmembranar aplicada, à semelhança da lactose. Quando se comparam as retenções aparentes às diferentes velocidades de circulação verifica-se que elas são muito próximas.

Membrana GR81PP

Nas figuras 6.3.7., 6.3.8. e 6.3.9. apresentam-se as variações das retenções aparentes à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais, em função da pressão transmembranar aplicada, para as membranas GR81PP, à temperatura de 25 °C.

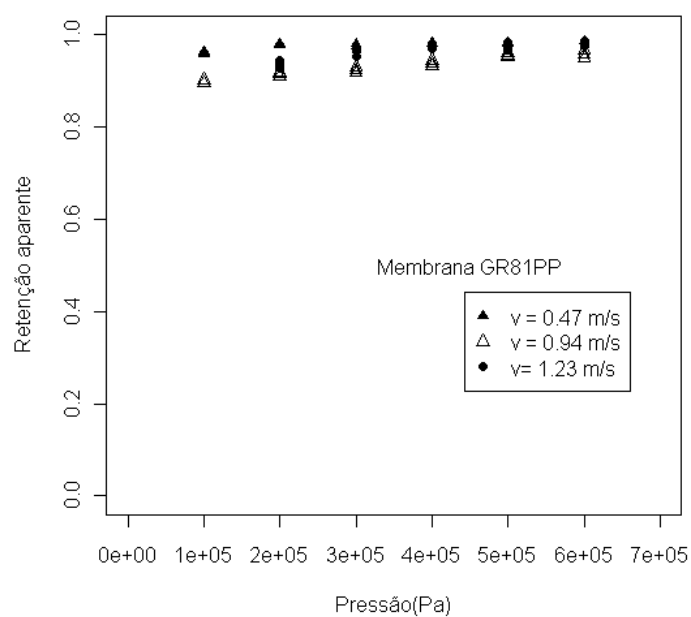


Figura 6.3.7. Variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta com a pressão transmembranar aplicada para as membranas GR81PP, à temperatura de 25°C.

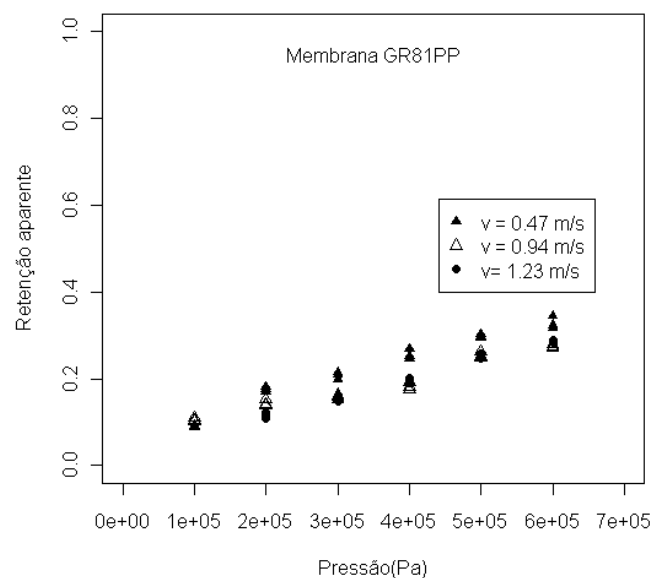


Figura 6.3.8. Variação dos coeficientes de retenção aparente à lactose com a pressão transmembranar aplicada para as membranas GR81PP, à temperatura de 25°C.

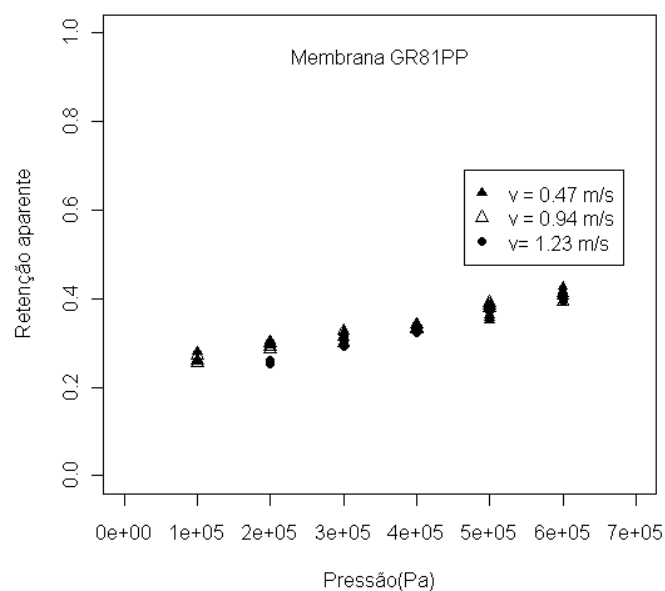


Figura 6.3.9. Variação dos coeficientes de retenção aparente aos sólidos totais com a pressão transmembranar aplicada para as membranas GR81PP, à temperatura de 25°C.

Na figura 6.3.7. pode verificar-se que as retenções aparentes à proteína bruta são elevadas (entre 0.90 e 0.98), sendo a sua variação com a pressão muito pequena (no máximo 7%, de acordo com os resultados da tabela 4.3.4.), para as velocidades de circulação avaliadas.

Quando se comparam as retenções aparentes obtidas às três velocidades de circulação verifica-se que estas são ligeiramente superiores à velocidade mais baixa, em cerca de 5% (no máximo). Nestas circunstâncias, pode concluir-se que a variação dos coeficientes de retenção aparente, quer com a pressão, quer com a velocidade de circulação é praticamente irrelevante, na gama de pressões e velocidades de circulação ensaiadas.

As retenções aparentes à lactose são baixas, variando globalmente entre cerca de 0.09 a 0.25. No que diz respeito à sua variação com a pressão (figura 6.3.8.), verifica-se que aquelas crescem proporcionalmente com esta variável, uma vez que o aumento da pressão acentua a intensidade dos fenómenos de polarização de concentração e/ou colmatação das membranas, aumentando a retenção aparente dos componentes de menor massa molar, de acordo com Mulder (1996).

A comparação das rejeições aparentes à lactose, às diversas velocidades de circulação (tabela 4.3.4.) permite verificar que estas decrescem (cerca de 22% em média) desde a velocidade mais baixa à mais elevada. Às velocidades de 0.94 e 1.23 m s⁻¹, as retenções aparentes são praticamente iguais.

Das duas variáveis analisadas, pressão e velocidade de circulação, a que mais afecta as rejeições aparentes aos sólidos totais é a pressão, crescendo estas proporcionalmente com esta variável, à semelhança do que acontecia com a lactose (figura 6.3.9.).

Membrana GR61PP

A variação das retenções aparentes à proteína bruta, à lactose e aos sólidos totais com a velocidade de circulação e a pressão transmembranar, está representada nas figuras 6.3.10., 6.3.11. e 6.3.12.

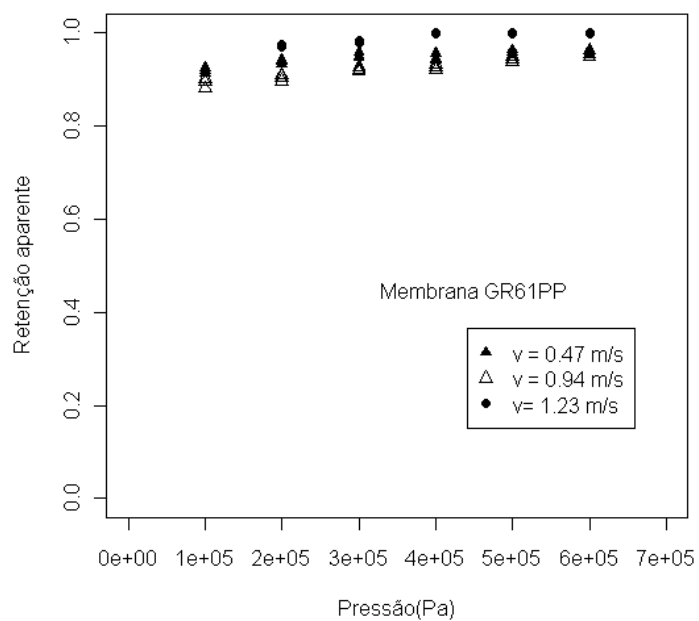


Figura 6.3.10. Variação dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta com a pressão transmembranar aplicada para as membranas GR61PP, à temperatura de 25°C.

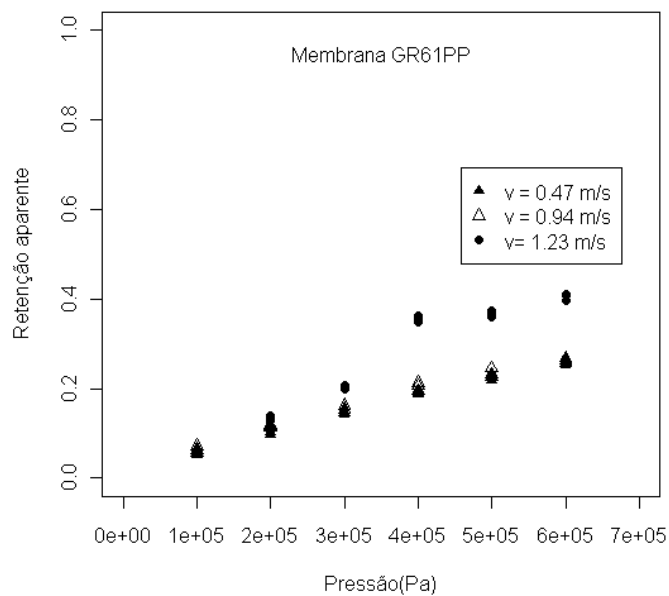


Figura 6.3.11. Variação dos coeficientes de rejeição aparente à lactose com a pressão transmembranar aplicada para as membranas GR61PP, à temperatura de 25°C.

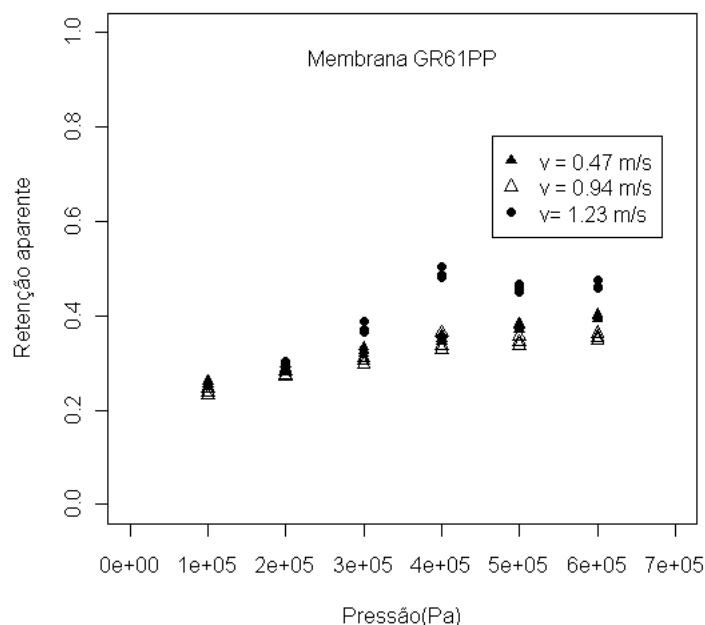


Figura 6.3.12. Variação dos coeficientes de rejeição aparente aos sólidos totais com a pressão transmembranar aplicada para as membranas GR61PP, à temperatura de 25°C.

Analogamente ao que se constatou com as membranas ETNA10PP e GR81PP, as retenções aparentes à proteína bruta são elevadas (variando entre 0.90 e 1.0) e praticamente independentes da pressão e da velocidade de circulação.

As retenções aparentes à lactose variam entre 0.06 e 0.4, no intervalo de pressões e velocidades de circulação analisados. A sua variação com a pressão é linear para qualquer uma das velocidades de circulação, verificando-se neste caso que elas são sempre superiores à velocidade de circulação mais elevada (em média superiores a 60%), tendência que se acentua para as pressões mais altas (4.0E+5 Pa, 5.0E+5 Pa e 6.0E+5 Pa). As retenções aparentes às velocidades de 0.47 m s⁻¹ e 0.97 m s⁻¹ são muito semelhantes. O facto das retenções aparentes à lactose serem superiores à velocidade de circulação mais elevada, ao contrário do observado com as membranas ETNA10PP e GR81PP, pode ser devido a uma maior colmatção destas membranas. De facto, como as membranas GR61PP possuem um raio médio de poro superior às outras é possível que se tenham formado depósitos quer à superfície, quer no interior da própria membrana, especialmente às pressões e velocidades mais altas, que teve como

consequência o aumento da retenção dos componentes de menor massa molar, como a lactose. Este fenómeno foi descrito por autores diversos, como Cheryan (1995).

As retenções aparentes dos sólidos totais variam, quer com a pressão quer com a velocidade de circulação, de modo idêntico ao descrito em relação às retenções aparentes da lactose, provavelmente porque esta é o componente predominante dos sólidos totais.

6.3.1.3. Comparação entre os fluxos de permeado e retenções aparentes à proteína bruta e lactose das três membranas estudadas

Com a finalidade de seleccionar a membrana mais adequada para a ultrafiltração do lactossoro, compararam-se os fluxos de permeado e os coeficientes de retenção aparente, os quais são uma medida da selectividade das membranas.

Na figura 6.3.13. representam-se os fluxos de permeado das três membranas em função da pressão aplicada, à velocidade de 0.94 m s^{-1} . Não é apresentada a variação dos fluxos em função da pressão para as outras duas velocidades de circulação ensaiadas porque, à velocidade mais baixa (0.47 m s^{-1}) os fluxos são sempre menores para qualquer uma das membranas e, por outro lado, os fluxos obtidos à velocidade de 1.23 m s^{-1} são muito próximos dos medidos a 0.94 m s^{-1} , pelo que o comportamento das membranas é idêntico a ambas as velocidades.

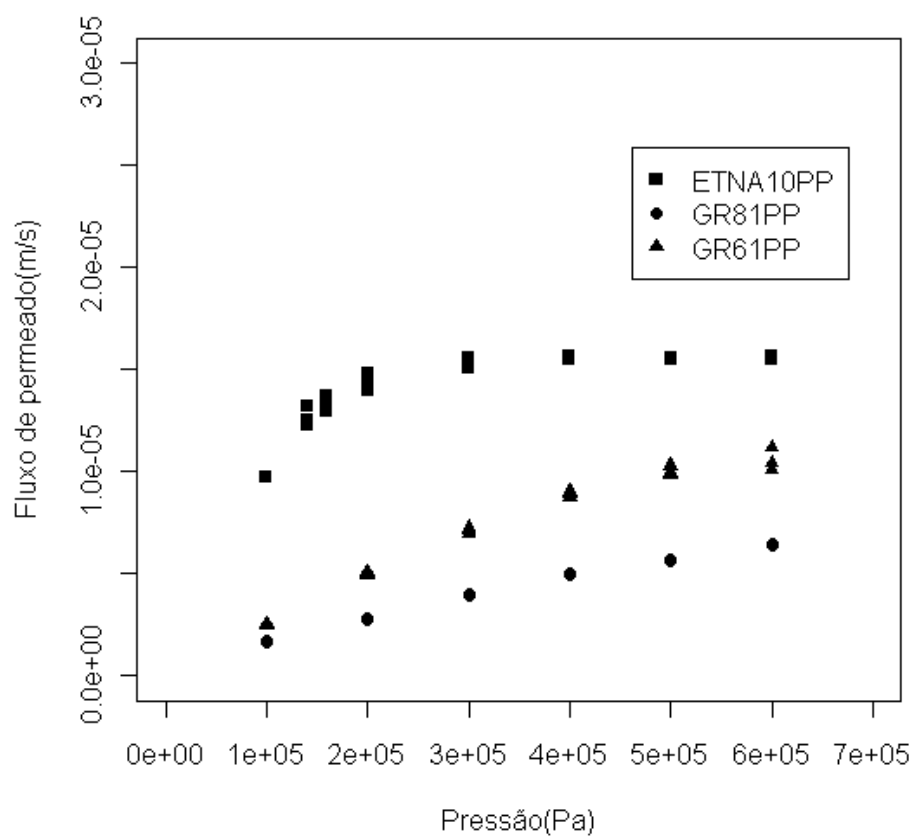


Figura 6.3.13. Comparação entre os fluxos de permeado do lactossoro para as três membranas em estudo (ETNA10PP, GR81PP e GR61PP), obtidos a $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Na figura 6.3.13. pode observar-se que os maiores fluxos de permeado foram sempre obtidos com as membranas ETNA10PP, seguindo-se então as membranas GR61PP e GR81PP, no intervalo de pressões analisado. No entanto, enquanto que no caso das membranas ETNA10PP se verifica que, a partir da pressão de cerca de $2.0\text{E}+5$ Pa, se forma um patamar de fluxo constante, para as outras duas membranas (GR81PP e GR61PP) o fluxo aumenta linearmente com a pressão, sendo superior para as membranas GR61PP uma vez que estas possuem um raio médio de poro também maior (tabela 6.2.4.).

Estes resultados permitem concluir que, com base nos fluxos de permeado, as membranas ETNA10PP são as mais adequadas para a ultrafiltração do lactossoro, nas condições experimentais utilizadas. Todavia, uma vez que a partir da pressão de cerca

de 2.0×10^5 Pa, os fluxos se tornam constantes, este é a pressão máxima que deve ser utilizada.

A comparação entre as retenções aparentes à proteína bruta e à lactose, para as três membranas em análise, está representada nas figuras 6.3.14. e 6.3.15.

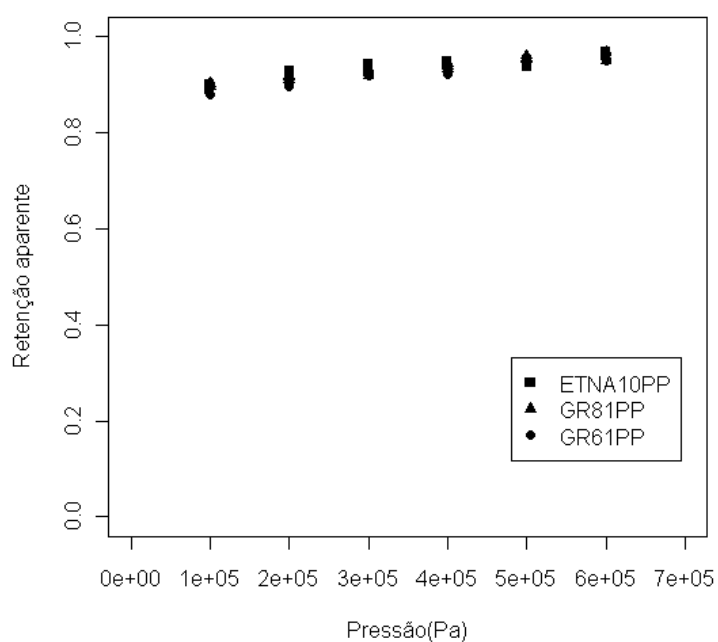


Figura 6.3.14. Comparação entre as retenções aparentes à proteína bruta para as três membranas, determinadas a $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

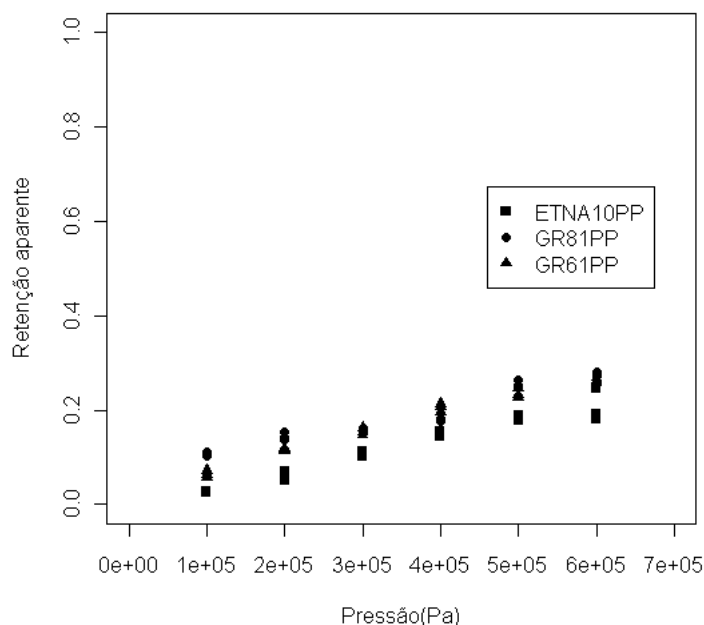


Figura 6.3.15. Comparação entre as retenções aparentes à lactose para as três membranas, determinadas a $v = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

No que diz respeito à selectividade das três membranas constata-se que as retenções aparentes à proteína bruta são elevadas e próximas para as três membranas, variando desde cerca de 0.90 a 0.96. As retenções aparentes à lactose crescem linearmente com a pressão, verificando-se que à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} , elas variam em média desde 0.027 a 0.205 no caso das membranas ETNA10PP, sendo superiores para as membranas GR81PP (entre 0.106 e 0.275) e GR61PP (entre 0.064 e 0.263).

Desta forma, uma vez que as retenções aparentes à proteína bruta são semelhantes para as três membranas analisadas e que as retenções aparentes à lactose são inferiores no caso das membranas ETNA10PP, a diferença de selectividade destas últimas para a separação das duas principais fracções do lactossoro desnatado (fracção proteica e fracção rica em lactose) é superior.

Outro aspecto considerado na selecção da membrana para a ultrafiltração do lactossoro foi o facto de, muito embora após os ensaios fosse necessário para os três tipos de membranas efectuar um ciclo de limpeza (CIP, apresentado na tabela 3.3.4., do capítulo 3) para recuperação dos fluxos de água pura, apenas no caso das membranas

ETNA10PP se registaram taxas de recuperação superiores a 95% (cerca de 98%). As taxas de recuperação das membranas GR81PP e GR61PP foram apenas de cerca de 50%, pelo que para a realização dos ensaios posteriores com estas membranas foi sempre necessário utilizar membranas novas.

Uma vez que quer a necessidade de efectuar um CIP após os ensaios, quer o facto das razões J_v/J_w serem inferiores a 1, apontam para a presença de fenómenos (reversíveis e/ou irreversíveis) que afectam a transferência de massa através das membranas, a intensidade destes fenómenos irá ser avaliada na secção 6.4., de acordo com os modelos de transferência de massa, apresentados no capítulo 5.

6.3.1.4. Influência da temperatura nos fluxos de permeado e coeficientes de retenção aparente à proteína bruta e à lactose

Estes ensaios foram realizados apenas com as membranas ETNA10PP, uma vez que, pelas razões expostas em 6.3.1.3. estas foram as membranas seleccionadas para a realização dos ensaios de concentração com o lactossoro desnatado.

Com base nos dados que constam nas tabelas 4.3.1. e 4.3.7. apresenta-se na figura 6.3.16. a variação dos fluxos de permeado em função da pressão aplicada, para as várias temperaturas ensaiadas, à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} , sendo o pH das amostras cerca de 6.0.

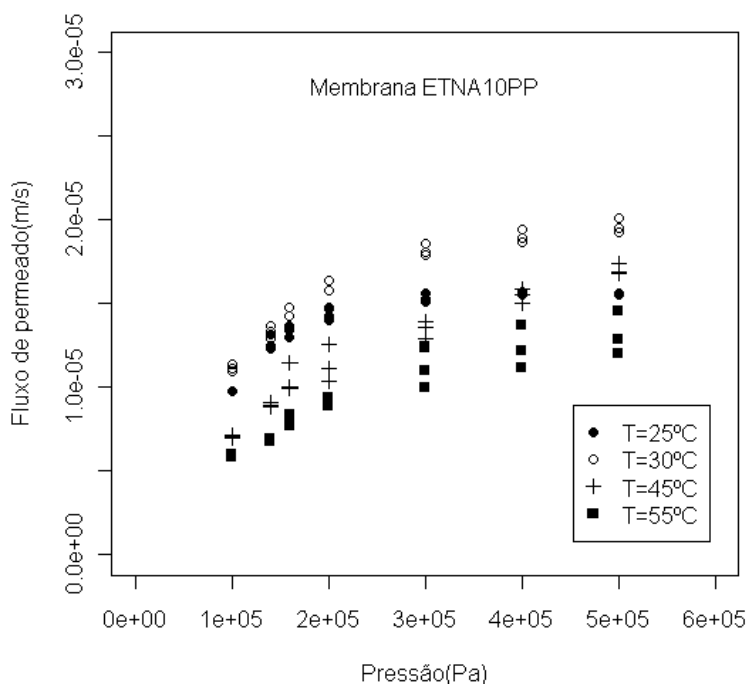


Figura 6.3.16. Variação dos fluxos de permeado com a pressão e temperatura para as membranas ETNA10PP, durante a ultrafiltração do lactossoro a $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$.

Na figura 6.3.1.6. pode verificar-se que os fluxos mais elevados, no intervalo de pressões analisado, foram obtidos à temperatura de 30 °C, enquanto que os valores mais baixos ocorreram à temperatura de 55 °C.

Embora fosse de esperar um acréscimo dos fluxos de permeado com a temperatura devido à diminuição da viscosidade da solução e/ou aumento da difusividade do soluto (Cheryan, 1998), neste caso este comportamento só ocorreu até aos 30 °C. Às temperaturas mais elevadas, 45 °C e 55 °C, os fluxos foram menores. Este comportamento é provavelmente o resultado da modificação das estruturas físico-químicas existentes em solução que podem ter contribuído para o aumento da possibilidade da formação de sais insolúveis (tais como fosfatos de cálcio) ou de adsorção das proteínas sobre as membranas, fenómenos facilitados pelo aumento de temperatura. De facto, autores, como Visser and Jeurink (1997), verificaram que a adsorção de proteínas do leite ou soro (em especial da β -Lactoglobulina) sobre superfícies de aço inoxidável ocorria mesmo à temperatura ambiente, enquanto que a deposição de sais, principalmente fosfato de cálcio, se iniciava a cerca de 45 °C.

A influência da temperatura na quantidade de proteína adsorvida foi estudada por vários investigadores, como Nylander (1987), citado por Santos (2004) e Suttiprasit and McGuire (1991). Nylander (1987) verificou que um aumento de temperatura desde 25°C até 78 °C conduziu a uma maior quantidade de proteína adsorvida em superfícies de crómio hidrofílicas. Suttiprasit and McGuire (1992) observaram que, desde que o aumento de temperatura fosse efectuado até um valor inferior à temperatura de desnaturação da β -Lactoglobulina (situada no intervalo 65-80 °C, segundo Paulsson e Dejmek, 1990), a quantidade adsorvida era idêntica à obtida à temperatura ambiente.

Nestas circunstâncias, é muito provável que, neste trabalho, a existência de menores fluxos de permeado às temperaturas mais elevadas (45°C e 55°C) esteja principalmente associada à formação de sais de cálcio insolúveis e/ou à adsorção proteica. A influência simultânea da temperatura e pH nos fluxos de permeado será avaliada nos ensaios de concentração.

A influência da temperatura sobre os coeficientes de retenção aparente à proteína bruta e à lactose pode ser observada nos gráficos das figuras 6.3.17. e 6.3.18., as quais foram construídas com base nos dados da tabela 4.3.7.

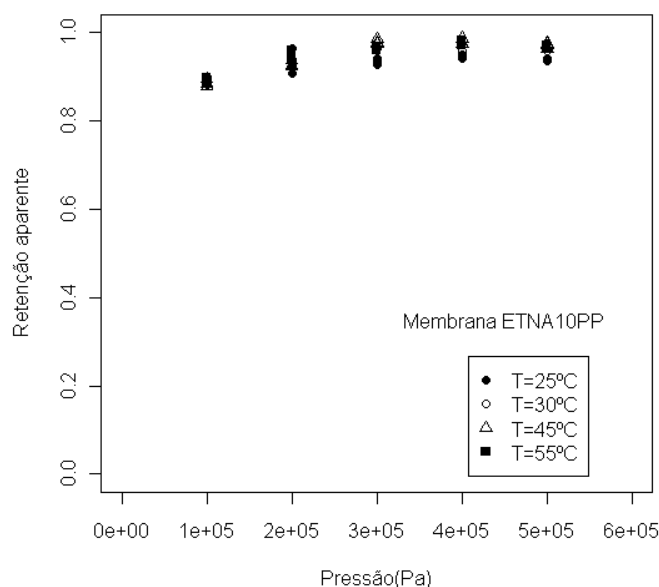


Figura 6.3.17. - Variação dos coeficientes de retenção aparente à proteína bruta com a pressão e temperatura para as membranas ETNA10PP, durante a ultrafiltração do lactossoro a $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$.

Na figura 6.3.17. pode constatar-se que os coeficientes de retenção aparente à proteína bruta são praticamente independentes da pressão e da temperatura, variando entre cerca de 0.90 e 0.98, para as pressões e temperaturas estudadas. Portanto, a influência da temperatura nas retenções aparentes à proteína bruta é praticamente desprezável.

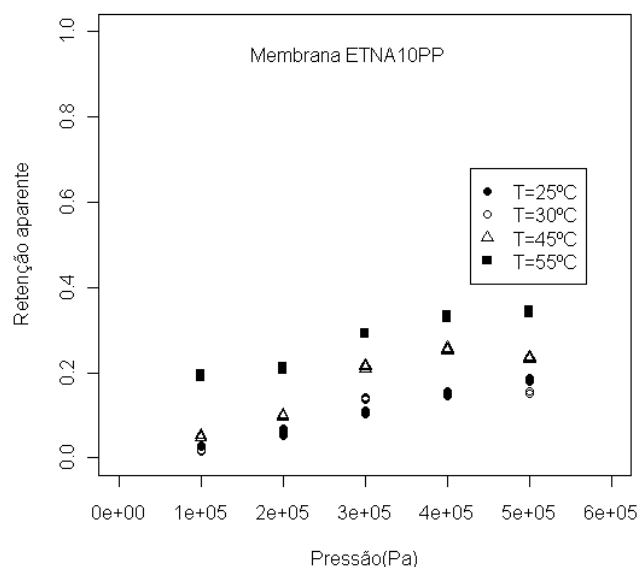


Figura 6.3.18. Variação dos coeficientes de retenção aparente à lactose com a pressão e temperatura para as membranas ETNA10PP, durante a ultrafiltração do lactossoro a $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$.

Na figura 6.3.18. observa-se que os coeficientes de retenção aparente à lactose crescem proporcionalmente com a pressão, para todas as temperaturas. A influência da temperatura nos coeficientes de retenção aparente à lactose é, no entanto, bastante diferenciada, para as várias temperaturas. Às temperaturas de 25 °C e 30 °C, os coeficientes de retenção são baixos e próximos variando entre cerca de 0.02 e 0.20, no sentido crescente da pressão. À temperatura de 45 °C, as retenções aparentes variam entre 0.05 e 0.24, tendo-se determinado à temperatura de 55 °C os coeficientes de retenção mais elevados (entre 0.20 e 0.34).

O facto das retenções aparentes à lactose terem aumentado também com a temperatura permite confirmar que às temperaturas mais elevadas, a colmatação da

membrana é maior, aumentando assim a resistência adicional devido a depósitos, que pode levar a maiores retenções da lactose e à diminuição dos fluxos de permeado.

Uma vez que os fluxos de permeado mais elevados foram medidos à temperatura de 30 °C e que a selectividade das membranas ETNA10PP também é superior a esta temperatura, porque os coeficientes de retenção aparente à proteína bruta são semelhantes às várias temperaturas, mas os coeficientes de retenção aparente à lactose são mais baixos à temperatura de 30 °C, foi esta a temperatura seleccionada para os ensaios de concentração com estas membranas. Desta forma, é possível uma melhor separação entre a fracção proteica e a fracção rica em lactose do lactossoro.

No entanto, como a temperatura de 30 °C é a temperatura óptima para o crescimento microbiano foram tomadas precauções no sentido de minimizar este possível problema, através da limpeza seguida de desinfecção das membranas antes e depois de cada ensaio.

Talvez a utilização de temperaturas superiores a 30 °C e inferiores a 45 °C (para evitar a precipitação de sais) tivesse permitido a selecção duma temperatura mais adequada.

6.4. Aplicação de modelos para o transporte de massa na ultrafiltração do lactossoro

Nesta secção, os resultados experimentais obtidos nos ensaios de recirculação total com as membranas em estudo e previamente analisados na secção 6.3.1.1. são tratados, por recurso aos modelos de transferência de massa propostos em 2.4.2.1., 2.4.2.3., 5.1 e 5.2., de forma a ser possível avaliar a intensidade relativa dos principais fenómenos que causam o abaixamento dos fluxos de permeado: polarização por concentração e colmatção das membranas.

Na secção 6.4.1., tratam-se os resultados referentes aos ensaios de recirculação total realizados com as três membranas, com base na aplicação do modelo das resistências em série, para determinação da polarização por concentração, colmatção e previsão dos fluxos de permeado. Em 6.4.2., os mesmos resultados são tratados por

recurso ao modelo integrado de permeação, de acordo com a rotina apresentada na secção 5.1., para detecção de interações soluto-membrana.

6.4.1. Determinação da polarização por concentração e da colmatção

Com base nos fluxos de água pura medidos antes (J_w) e depois dos ensaios (J'_w), calcularam-se as resistências à colmatção para as três membranas em análise, de acordo com o procedimento anteriormente descrito.

Na tabela 6.4.1. apresentam-se os resultados obtidos tendentes à determinação da resistência devida à colmatção, R_f , de acordo com a equação [3.5.2.], assim como a média e o intervalo de confiança a 95% para 3 determinações, usando a distribuição t de Student.

Tabela 6.4.1. - Determinação da resistência devida à colmatção das membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP, obtida nas seguintes condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $\langle v \rangle = 0.94$ m s⁻¹ e T = 25 °C.

Membrana	R_m (m ⁻¹)	J_w (m s ⁻¹)	J'_w (m s ⁻¹)	R_f (m ⁻¹)	$\overline{R_f} \pm IC(3; 95\%)$ (m ⁻¹)
ETNA10PP	1.15E13	2.28E-5	1.70E-5	3.93E12	3.87E12 ± 1.97E11
		2.30E-5	1.72E-5	3.89E12	
		2.27E-5	1.71E-5	3,78E12	
GR81PP	2.49E13	9.07E-6	4.12E-6	2.99E13	3.03E13 ± 2.11E12
		8.80E-6	4.01E-6	2.97E13	
		9.14E-6	4.05E-6	3.13E13	

Tabela 6.4.1. (cont.) Determinação da resistência devida à colmatção das membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP, obtida nas seguintes condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+5$ Pa; $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Membrana	$R_m \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$J_w \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$J'_w \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$R_f \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$\overline{R_f} \pm \text{IC (3; 95\%)}$ (m^{-1})
GR61PP	1.27E13	1.89E-5	8.76E-6	1.46E13	1.58E13 \pm 2.65E12
		1.88E-5	8.36E-6	1.59E13	
		1.90E-5	8.19E-6	1.68E13	

Na tabela 6.4.1. há a realçar o facto da resistência devida à colmatção ser superior à resistência da própria membrana, no caso das membranas da série GR, ao invés do que acontece com as membranas ETNA10PP. Esta constatação é coerente com os resultados apresentados em 6.3.1.3., a partir dos quais foi possível verificar que a redução dos fluxos à água pura é muito menor para as membranas ETNA10PP.

Estes resultados são também concordantes com o descrito por Ottesen and Kelly (1995). De acordo com estes autores, as membranas poliméricas da série GR possuem uma superfície activa hidrofóbica (polissulfona), a qual é susceptível a fenómenos de adsorção e colmatção por proteínas. Por outro lado, as membranas da série ETNA têm um carácter mais hidrofílico e com menor tendência para a adsorção, uma vez que a sua superfície foi modificada através da adição dum material celulósico, o qual lhe confere propriedades menos adsorventes, permitindo-lhes melhores fluxos de permeado mesmo em amostras complexas como é o caso do soro, maiores tempos de operação e mais facilidades de limpeza (Kristensen, S., 1989).

Membrana ETNA10PP

A análise e discussão apresentada em 6.3.1.1. permitiu concluir que, no caso das membranas ETNA10PP, os fluxos de permeado variavam linearmente com a pressão transmembranar aplicada até $2.0E+5$ Pa (tabela 6.3.1.), para as duas velocidades mais elevadas (0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1}), obtendo-se a partir deste valor de pressão um patamar

de fluxo constante (tabela 6.3.1.). À velocidade mais baixa (0.47 m s^{-1}) a linearidade só ocorre até $1.0\text{E}+5 \text{ Pa}$, mantendo-se então o fluxo praticamente constante até à pressão de $5.0\text{E}+5 \text{ Pa}$ (tabela 6.3.1.).

O melhor ajuste entre os fluxos experimentais e os previstos ocorreu por aplicação da equação [5.1.1.], através da qual se calcularam as resistências da polarização por concentração (R_{cp}) na região do patamar de fluxo constante, tendo-se considerado que esta resistência era praticamente desprezável para as pressões mais baixas (até $1.0\text{E}+5 \text{ Pa}$ para a velocidade de 0.47 m s^{-1} e até $2.0\text{E}+5 \text{ Pa}$, para as velocidades de 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1}). À pressão transmembranar de $1.0\text{E}+5 \text{ Pa}$ como os fluxos de permeado do lactossoro e os de água pura são iguais (tabela 6.3.2.), a única resistência considerada na equação [5.1.1.] foi a resistência da própria membrana (R_m) pelo que $R_f = 0$ e $R_{cp} = 0$.

Com as resistências médias devidas à colmatação, apresentadas na tabela 6.4.1. e as resistências intrínsecas da membrana, determinadas na secção 6.2.1., calcularam-se então as resistências devidas à polarização por concentração, as quais constam na tabela 6.4.2.

Tabela 6.4.2. Resistência da polarização por concentração das membranas ETNA10PP, obtida a várias pressões e velocidades de circulação, sendo $R_m=1.15\text{E}13 \text{ m}^{-1}$ e $R_f = 3.87\text{E}12 \text{ m}^{-1}$.

$\Delta P \text{ (Pa)}$	$\langle v \rangle \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$
6.00E+4	0.47	0
1.00E+5	»	0
1.40E+5	»	8.58E11
1.60E+5	»	3.18E12
2.00E+5	»	7.81E12
3.00E+5	»	1.94E13
4.00E+5	»	3.10E13
5.00E+5	»	4.26E13

Tabela 6.4.2.(cont.) Resistência da polarização por concentração das membranas ETNA10PP, obtida a várias pressões e velocidades de circulação, sendo $R_m=1.15E13 \text{ m}^{-1}$ e $R_f = 3.87E12 \text{ m}^{-1}$.

$\Delta P \text{ (Pa)}$	$\langle v \rangle \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$
1.00E+5	0.94	0
1.40E+5	»	0
1.60E+5	»	0
2.00E+5	»	0
3.00E+5	»	6.26E12
4.00E+5	»	1.35E13
5.00E+5	»	2.07E13
6.00E+5	»	2.79E13
1.00E+5	1.23	0
1.40E+5	»	0
1.60E+5	»	0
2.00E+5	»	0
3.00E+5	»	5.07E12
4.00E+5	»	1.19E13
5.00E+5	»	1.87E13
6.00E+5	»	2.55E13

Como se pode observar na tabela 6.4.2. a resistência oferecida pela camada de polarização só se torna relevante para as pressões mais elevadas, a partir de $3.0E+5 \text{ Pa}$ para a velocidade de 0.47 m s^{-1} e a partir de $4.0E+5 \text{ Pa}$, para as velocidades de 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , pressões a partir das quais as resistências da polarização por concentração são ou da mesma ordem de grandeza ou superiores à resistência da própria

membrana. Este resultado é provavelmente uma consequência do crescimento da camada de polarização, uma vez que há mais transporte convectivo às pressões mais elevadas.

Comparando as resistências da polarização por concentração obtidas às três velocidades, constata-se também que estas são menores e muito semelhantes às duas velocidades mais elevadas, como consequência da menor espessura da camada de polarização.

Na figura 6.4.1. comparam-se os fluxos experimentais (J_{exp}) com os calculados (J_{mod}), obtidos por aplicação do modelo das resistências em série com as simplificações propostas e descritas pela equação [3.1.1.].

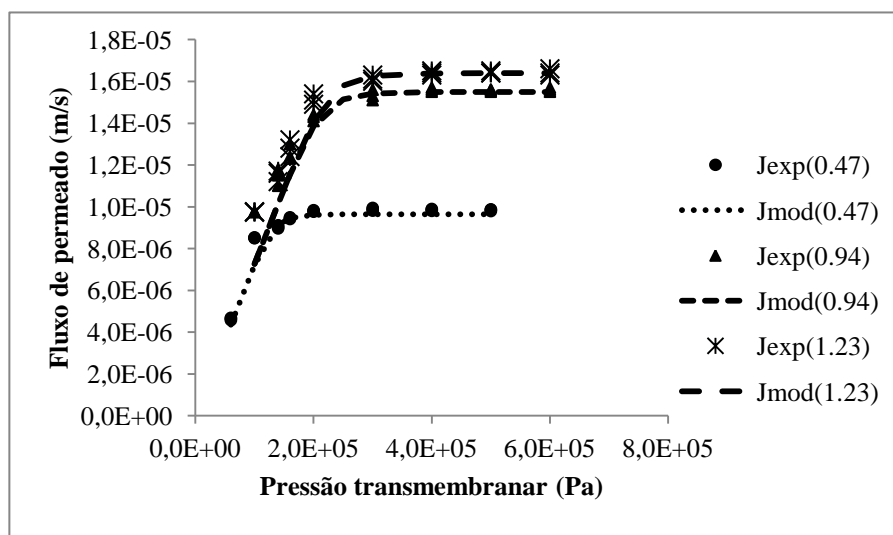


Figura 6.4.1. Fluxos experimentais (J_{exp}) e fluxos previstos (J_{cal}) obtidos com as membranas ETNA10PP, às velocidades de circulação de 0.47 m s^{-1} , 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , à temperatura de 25°C .

Na figura 6.4.1. observa-se uma boa concordância entre os fluxos experimentais e os calculados pela equação [5.1.1.], o que significa que o modelo proposto explica bastante razoavelmente os resultados experimentais.

A aplicação das equações [5.1.3.] e [5.1.9.] conduziu a maiores discrepâncias entre os fluxos experimentais e os previstos, razão pela qual esses resultados não são apresentados nesta tese.

No que diz respeito às membranas GR81PP, uma vez que os fluxos de permeado de lactossoro foram sempre bastante inferiores aos fluxos de água pura (tabela 6.3.4.), consideraram-se a todas as pressões os efeitos da polarização por concentração e colmatção. Com base nos resultados experimentais relativos aos fluxos de permeado obtidos às várias pressões e velocidades de circulação (tabela 4.3.2.), nas equações das rectas de regressão experimentais que constam na tabela 6.3.3. e por comparação com os modelos propostos (equações [5.1.1.] e [5.1.3.]), determinaram-se as resistências da polarização por concentração (tabela 6.4.3.) e calcularam-se os fluxos, em função da pressão e da velocidade de circulação.

Quando se utilizou a equação [5.1.1.], a resistência da polarização por concentração foi calculada a partir do declive da recta de regressão experimental (tabela 6.3.3.), tendo-se tomado o valor da resistência devida à colmatção obtido experimentalmente (tabela 6.4.1.), assim como a resistência intrínseca da membrana.

No caso do modelo proposto pela equação [5.1.3.] obtiveram-se as rectas de regressão linear (tabela 6.4.3.), com os conjuntos de pontos experimentais ($1/J$; $1/\Delta P$). Partindo das ordenadas na origem destas rectas determinou-se ϕ e consequentemente as resistências da polarização por concentração (equação [5.1.4.]). À velocidade de 0.47 m s^{-1} não é apresentada a recta de regressão, porque o erro associado à estimativa da ordenada na origem é muito elevado.

Tabela 6.4.3. - Equações das rectas de regressão linear obtidas no intervalo de pressão e às velocidades de circulação indicadas, para as membranas GR81PP.

Velocidade de circulação (m s^{-1})	ΔP (Pa)	Equação da recta de regressão linear
0.94	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$(1/J_v) = (5.43\text{E}10 \pm 2.04\text{E}9)$ $(1/\Delta P) + (7.01\text{E}4 \pm 1.02\text{E}4)$ $\rho = 0.997; n = 18; p < 2.2\text{E}-16$
1.23	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$(1/J_v) = (6.71\text{E}10 \pm 3.18\text{E}9)$ $(1/\Delta P) + (4.69\text{E}4 \pm 9.97\text{E}3)$ $\rho = 0.997; n = 15; p = 1.0\text{E}-15$

As resistências devido à polarização por concentração calculadas com base na aplicação da equação [5.1.1.] são apresentadas na terceira coluna da tabela 6.4.4. Na quarta coluna da tabela 6.4.4. apresentam-se os resultados relativos às resistências da polarização por concentração obtidos através da equação [5.1.3.].

Quando se analisam os resultados relativos à polarização por concentração, determinados por aplicação da equação [5.1.1.], verifica-se que a resistência à polarização por concentração diminui com o aumento da velocidade de circulação, desde a velocidade de 0.47 m s^{-1} até 0.94 m s^{-1} , mantendo-se depois constante, devido à proximidade entre os fluxos experimentais obtidos às duas velocidades mais elevadas.

Tabela 6.4.4. Resistências da polarização por concentração (R_{cp}) das membranas GR81PP, determinadas numericamente a partir das equações [5.1.1.] e [5.1.3.], com $R_m=2.49E13 \text{ m}^{-1}$ e $R_f = 3.03E13 \text{ m}^{-1}$, às várias pressões e velocidades de circulação, à temperatura de 25 °C.

$\Delta P \text{ (Pa)}$	$\langle v \rangle$ (m s^{-1})	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ (eq.[5.1.1.])	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ (eq.[5.1.3.])
1.00E+5	0.47	6.90E13	-
2.00E+5	»	6.90E13	-
3.00E+5	»	6.90E13	-
4.00E+5	»	6.90E13	-
5.00E+5	»	8.11E13	-
6.00E+5	»	1.08E14	-
1.00E+5	0.94	5.65E13	7.85E12
2.00E+5	»	5.65E13	1.57E13
3.00E+5	»	5.65E13	2.36E13
4.00E+5	»	5.65E13	3.14E13
5.00E+5	»	5.65E13	3.93E13
6.00E+5	»	5.65E13	4.71E13
2.00E+5	1.23	5.65E13	1.05E13
3.00E+5	»	5.65E13	1.58E13
4.00E+5	»	5.65E13	2.10E13
5.00E+5	»	5.65E13	2.63E13
6.00E+5	»	5.65E13	3.16E13

O modelo proposto pela equação [5.1.1.] não é sensível à variação da resistência à polarização por concentração com a pressão, uma vez que esta é determinada a partir do declive da recta de regressão linear obtida. À velocidade mais baixa e às pressões mais elevadas de $5.0\text{E}+5$ Pa e $6.0\text{E}+5$ Pa, na região em que o fluxo se manteve constante com a pressão (patamar limite, expresso pela equação da recta horizontal apresentada na tabela 6.3.5.) determinaram-se os valores mais elevados à polarização por concentração. Nesta região do patamar limite verifica-se o controlo da transferência de massa por esta resistência devida à polarização por concentração.

No que diz respeito aos resultados referentes às resistências da polarização por concentração determinadas por aplicação da equação [5.1.3.] verifica-se, dum modo geral, que elas diminuem com o aumento da velocidade de circulação, devido à menor espessura da camada de polarização por concentração.

Na figura 6.4.2. comparam-se os melhores ajustes obtidos entre os fluxos experimentais e os calculados, a partir da equação [5.1.1.] para a velocidade de circulação de 0.47 m s^{-1} , e da equação [5.1.3.], para as velocidades de 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , em função da pressão aplicada e da velocidade de circulação.

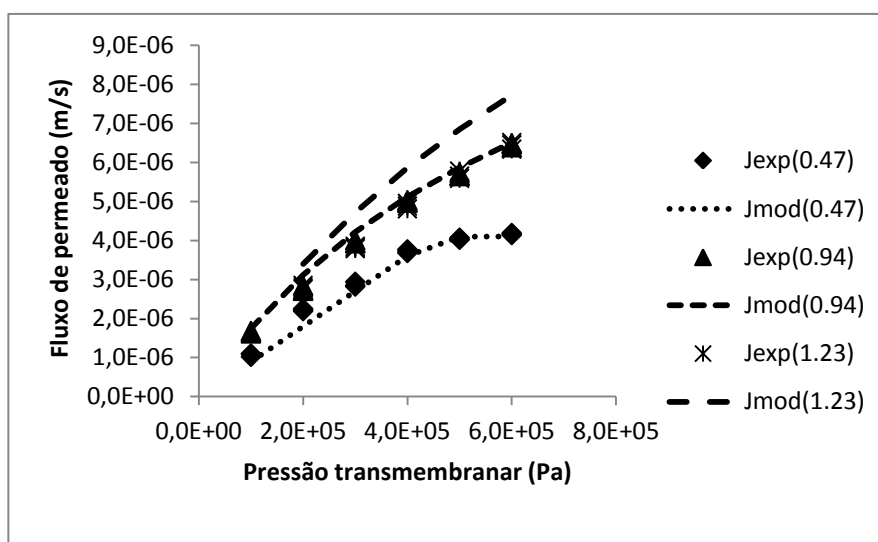


Figura 6.4.2. Fluxos experimentais (J_{exp}) e fluxos calculados (J_{mod}) através da equação [5.1.1.] para a velocidade de 0.47 m s^{-1} e da equação [5.1.3.], para as velocidades de 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , obtidos com as membranas GR81PP, à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como se pode verificar na figura 6.4.2. existe uma boa concordância (superior a 98%) entre os fluxos experimentais e calculados quando se aplicou o modelo proposto pela equação [5.1.1.].

A concordância é também bastante razoável (sendo os fluxos experimentais em média cerca de 88 a 99% dos fluxos previstos) para os fluxos de permeado determinados a partir da equação [5.1.3.], à velocidade de 0.94 m s^{-1} . No entanto, à velocidade de 1.23 m s^{-1} , a concordância não é tão boa, sendo os fluxos experimentais cerca de 83% dos previstos. É provável que este resultado seja uma consequência de uma maior resistência à colmatção à velocidade mais elevada, situação que pode ocorrer quando as pressões são elevadas em relação à velocidade de permeação, segundo Cheryan (1998). De acordo com este autor, neste caso o atrito forte tende a causar a difusão de partículas de maiores dimensões (como por exemplo macromoléculas) afastando-as assim da superfície da membrana e conduzindo a uma estratificação das partículas menores sobre a membrana, o que provoca uma maior colmatção, possivelmente por bloqueamento dos poros.

Membranas GR61PP

Analogamente ao que aconteceu com as membranas GR81PP, também neste caso se obtiveram fluxos de permeado de lactossoro sempre bastante inferiores aos fluxos de água pura (tabela 6.3.6.), pelo que se consideraram a todas as pressões as resistências da colmatção e da polarização por concentração.

Procedendo de forma idêntica à usada para as membranas anteriores, com base nas equações das rectas experimentais que figuram na tabela (6.3.5.) , nas resistências da colmatção experimentais que constam na tabela (6.4.1.) e por aplicação da equação [5.1.1.] calcularam-se as resistências da polarização por concentração, apresentadas na tabela 6.4.6. (terceira coluna).

As rectas de regressão linear obtidas a partir da representação gráfica dos conjuntos de pontos $1/J$ em função de $1/\Delta P$ e as rectas horizontais correspondentes às zonas de fluxo constante constam na tabela 6.4.5., apresentando-se também os intervalos de confiança a 95% para as estimativas realizadas, assim como os

coeficientes de correlação das rectas de regressão linear, o número de pontos experimentais e o nível de significância do teste.

Tabela 6.4.5. Equações das rectas de regressão linear do fluxo em função da pressão e das rectas horizontais correspondentes à região do patamar limite, obtidas às várias velocidades de circulação, com indicação dos IC (95%), ρ , n e p, com as membranas GR61PP.

Velocidade de circulação (m s^{-1})	ΔP (Pa)	Equação da recta
0.47	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 4.0\text{E}+5$	$(1/J_v) = (4.40\text{E}10 \pm 1.19\text{E}9)$ $(1/\Delta P) + (2.24\text{E}4 \pm 7.14\text{E}3)$ $\rho = 0.999$; n = 12; p = 1.8E-15
	$4.0\text{E}+5 < \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$J_v = (9.31\text{E}-6 \pm 5.15\text{E}-7)$
0.94	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$(1/J_v) = (3.82\text{E}10 \pm 7.81\text{E}8)$ $(1/\Delta P) + (1.49\text{E}4 \pm 3.89\text{E}3)$ $\rho = 0.999$; n = 18; p < 2.2E-16
1.23	$1.0\text{E}+5 \leq \Delta P \leq 6.0\text{E}+5$	$(1/J_v) = (3.46\text{E}10 \pm 1.31\text{E}9)$ $(1/\Delta P) + (2.89\text{E}4 \pm 4.11\text{E}3)$ $\rho = 0.998$; n = 15; p < 2.2E-16

A partir destas rectas determinaram-se então as resistências à polarização por concentração de acordo com a equação [5.1.3.]. Estes resultados figuram na tabela 6.4.6. (quarta coluna).

Tabela 6.4.6. Resistências da polarização por concentração (R_{cp}) das membranas GR61PP, determinadas numericamente a partir das equações [5.1.1.] e [5.1.3.], com $R_m=1.27E13 \text{ m}^{-1}$ e $R_f = 1.58E13 \text{ m}^{-1}$, às várias pressões e velocidades de circulação, à temperatura de 25 °C.

$\Delta P \text{ (Pa)}$	$\langle v \rangle$ (m s^{-1})	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ (eq.[5.1.1.])	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ (eq.[5.1.3.])
1.00E+5	0.47	2.73E13	2.88E12
2.00E+5		2.73E13	5.76E12
3.00E+5		2.73E13	8.64E12
4.00E+5		2.73E13	1.15E13
5.00E+5		3.15E13	1.44E13
6.00E+5		4.35E13	1.73E13
1.00E+5	0.94	2.74E13	1.65E12
2.00E+5		»	3.30E12
3.00E+5		»	4.95E12
4.00E+5		»	6.60E12
5.00E+5		»	8.26E12
6.00E+5		»	9.91E12
2.00E+5	1.23	2.74E13	6.51E12
3.00E+5		»	9.77E12

Tabela 6.4.6.(cont.) Resistências da polarização por concentração (R_{cp}) das membranas GR61PP, determinadas numericamente a partir das equações [5.1.1.] e [5.1.3.], com $R_m=1.27E13 \text{ m}^{-1}$ e $R_f = 1.58E13 \text{ m}^{-1}$, às várias pressões e velocidades de circulação, à temperatura de 25 °C.

$\Delta P \text{ (Pa)}$	$\langle v \rangle$ (m s^{-1})	$R_{cp} \text{ (m}^{-1})$ (eq.[3.1.1.])	$R_{cp} \text{ (m}^{-1})$ (eq.[3.1.3.])
4.00E+5		»	1.30E13
5.00E+5		»	1.63E13
6.00E+5		»	1.95E13

De acordo com os resultados obtidos por aplicação da equação [5.1.1.], constata-se que a resistência à polarização por concentração é constante e idêntica para as três velocidades de circulação, à exceção das resistências calculadas na região de fluxo constante, a qual se situou no intervalo $4.0E+5 < \Delta P \leq 6.0E+5$, à velocidade de 0.47 m s^{-1} . Isto resulta dos fluxos de permeado serem muito próximos para as três velocidades e da resistência à colmatção ser a mesma, o que consequentemente conduz a resultados idênticos para a polarização por concentração.

Quando se analisam os resultados referentes à polarização por concentração obtidos com base no modelo proposto pela equação [5.1.3.] verifica-se que a resistência à polarização por concentração diminui com a velocidade de circulação, uma vez que a velocidades mais elevadas a espessura da camada de polarização é menor. A partir dos valores referentes à resistência à polarização por concentração e à colmatção, que foram apresentados na tabela 6.4.6., determinaram-se os fluxos em função da pressão aplicada e da velocidade de circulação, com base nas equações [5.1.1.] e [5.1.3.].

A comparação entre os fluxos experimentais e os previstos para as três velocidades de circulação permitiu observar uma melhor concordância quando se utilizou a equação [5.1.1.]. Na figura 6.4.4. representam-se então os fluxos experimentais e os calculados através daquela equação, em função da pressão e para as três velocidades de circulação

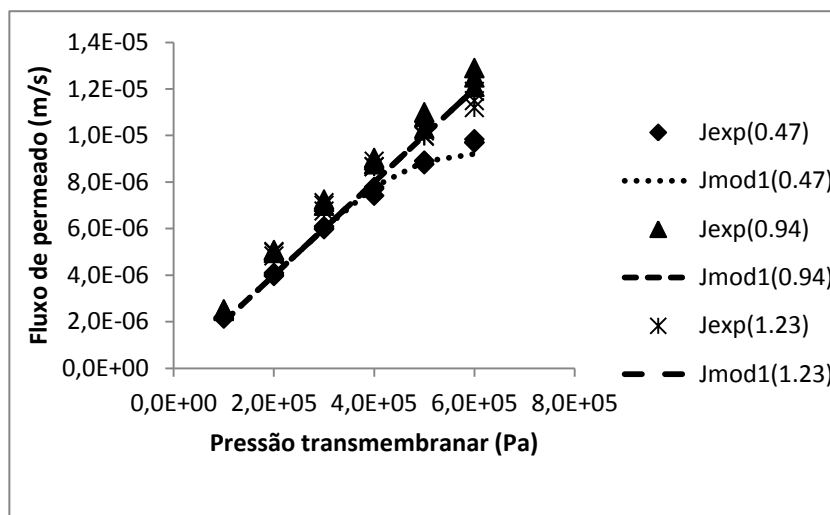


Figura 6.4.4. Fluxos experimentais (J_{exp}) e fluxos previstos (J_{mod}), calculados através da equação [5.1.1.] para as três velocidades de circulação, obtidos com as membranas GR61PP, à temperatura de 25 °C.

Uma vez que a concordância entre os fluxos experimentais e os previstos é razoável pode concluir-se que o modelo descrito pela equação [5.1.1.] descreve razoavelmente o comportamento experimental.

Comparando as resistências da polarização por concentração e da colmatação com as resistências intrínsecas das membranas estudadas (ETNA10PP, GR81PP e GR61PP) podem tirar-se as conclusões seguintes:

(i) As membranas ETNA10PP apresentaram a menor resistência à colmatação, a qual é inferior à resistência da própria membrana ($R_f = 0.34 R_m$). As membranas da série GR apresentaram sempre R_f superiores a R_m , para todas as velocidades de circulação. Assim sendo, pode concluir-se que as interações soluto-membrana são mais elevadas no caso das membranas da série GR, provavelmente porque sendo estas mais hidrofóbicas têm maior tendência para a adsorção das proteínas (Brink *et al.*, 1993; Cherkasov *et al.*, 1995; Ottesen and Kelly, 1995; Dal-Cin *et al.*, 1996; Tu *et al.*, 2001).

(ii) A polarização por concentração é a principal resistência à transferência de massa à menor velocidade ensaiada, no caso das membranas GR81PP e GR61PP, devido provavelmente à maior espessura da camada de polarização propiciada por uma menor capacidade de mistura. Este fenómeno que é crucial ao longo desta tese é previsível através da teoria do filme.

(iii) Nas membranas ETNA10PP a resistência da polarização por concentração só se torna um fenómeno importante no controlo dos fluxos de permeado às pressões mais elevadas(em geral a partir de $4.0E+5$ Pa) para todas as velocidades de circulação, sendo uma consequência do aumento da camada de polarização e desenvolvimento do patamar limite.

(iv) Nas membranas da série GR, como os fluxos crescem linearmente com a pressão até $6.0E5$ Pa para as duas velocidades mais elevadas, a resistência devida à polarização por concentração não é relevante em relação a R_m , só sendo importante para a velocidade mais baixa e para pressões acima de $4.0E+5$ Pa.

6.4.2. Aplicação do modelo integrado de permeação para detecção de interacções soluto-membrana

O modelo integrado de permeação, que envolve a utilização simultânea do modelo do filme e do modelo estereoquímico de permeação (secção 2.4.), é utilizado para a detecção de interacções soluto-membrana, de acordo com a rotina de cálculo apresentada na figura 5.1.2.

A aplicação deste modelo é realizada com base nas seguintes aproximações:

- (i) As interacções soluto-membrana são avaliadas em relação às proteínas β -Lactoglobulina e α -Lactalbumina, não só por estas serem as proteínas maioritárias do soro (tabela 2.1.3. do capítulo 2), como também pelo facto dos estudos realizados por diversos autores (Merin and Cheryan, 1980; Hanemaaijer *et al.*, 1988; Hanemaaijer *et al.*, 1989; de Jong *et al.*, 1992; Brink *et al.*, 1993; van der Horst, 1995) serem conclusivos no que diz respeito ao papel predominante destas proteínas na colmatção das membranas.

- (ii) Os coeficientes de transferência de massa são calculados a partir da correlação de Graetz-Levêque, dado não existir nenhuma correlação experimental adequada para a ultrafiltração na instalação utilizada. Foram previamente ensaiados os métodos da variação de pressão, da variação de velocidade e da pressão osmótica, descritos na secção 2.4.2.1.2., para a determinação dos coeficientes de transferência de massa, embora apenas o método da variação de velocidade tenha conduzido a bons ajustes. Como os coeficientes de transferência de massa obtidos através do método da variação de velocidade foram muito próximos dos determinados através daquela correlação, tomaram-se estes últimos valores.
- (iii) Considera-se que o transporte de massa no interior do poro é realizado por difusão e convecção, desprezando-se o efeito de quaisquer forças externas ($E=0$), conforme referido em 2.4.1.3.

Com base nesta metodologia e nas hipóteses em que ela assenta, se as rejeições intrínsecas experimentais (R_{exp}^*) e calculadas (R_{cal}^*) forem diferentes, isso significa que existem interacções soluto-membrana, as quais serão tanto maiores quanto mais elevada for essa diferença.

Para testar a sensibilidade deste método na detecção de interacções soluto-membrana, determinaram-se inicialmente as diferenças $R_{exp}^* - R_{cal}^*$ para os solutos de referência utilizados na caracterização das membranas (PEG's e Dextran's), os quais são considerados como quimicamente inertes.

As diferenças $R_{exp}^* - R_{cal}^*$ foram obtidas às várias pressões e velocidades de circulação, para a temperatura de 25 °C. As retenções aparentes experimentais utilizadas foram as referentes à proteína bruta e correspondem aos valores médios dos coeficientes de retenção aparente à proteína, cujos valores são apresentados nas tabelas 4.3.4., 4.3.5. e 4.3.6. Os cálculos efectuados estão apresentados no anexo 5.

Na tabela 6.4.7. apresentam-se as diferenças entre as rejeições intrínsecas experimentais e calculadas em relação aos solutos de referência, para as três membranas.

Tabela 6.4.7. Detecção de interacções soluto de referência-membrana, com base na diferença ($R_{\text{exp}}^* - R_{\text{cal}}^*$), para as membranas em estudo, obtidas a $\Delta P = 1.0\text{E}+5$ Pa, $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Soluto de referência	$R_{\text{exp}}^* - R_{\text{cal}}^*$		
	Membrana ETNA10PP	Membrana GR81PP	Membrana GR61PP
PEG 600	0.004	0.004	0.035
PEG 1000	0.012	0.009	0.035
PEG 4000	0.061	0.067	0.105
DT 10000	0.080	0.074	0.099
DT 40000	0.008	0.011	0.000

Na tabela 6.4.7. pode constatar-se que as interacções soluto de referência – membrana são praticamente desprezáveis, atingindo apenas o valor máximo de 0.1 para um par soluto/membrana e sendo sempre inferior a este valor nos restantes casos. Desta forma, podemos considerar que os solutos de referência são de facto neutros e não introduzem interacções soluto-membrana.

Nas tabelas 6.4.8. e 6.4.9. apresentam-se os resultados obtidos na detecção de interacções β – Lactoglobulina /membrana e α -Lactalbumina/membrana, respectivamente, para as membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP.

Tabela 6.4.8. – Detecção de interacções β – Lactoglobulina -membrana, com base na diferença ($R_{\text{exp}}^* - R_{\text{cal}}^*$), para as membranas em estudo, obtidas a 25 °C.

ΔP (Pa)	$\langle v \rangle$ m s^{-1}	$R_{\text{exp}}^* - R_{\text{cal}}^*$		
		Membrana ETNA10PP	Membrana GR81PP	Membrana GR61PP
6.00E+4	0.47	0.229	-	-
1.00E+5	0.47	0.255	0.267	0.451
«	0.94	0.247	0.215	0.430
«	1.23	0.242	-	-
2.00E+5	0.47	0.267	0.284	0.476
«	0.94	0.266	0.238	0.457
«	1.23	0.263	0.251	0.494
3.00E+5	0.47	0.268	0.285	0.491
«	0.94	0.269	0.253	0.476
«	1.23	0.268	0.276	0.501
4.00E+5	0.47	0.268	0.288	0.494
«	0.94	0.271	0.266	0.484
«	1.23	0.270	0.284	0.509
5.00E+5	0.47	0.269	0.290	0.499
«	0.94	0.270	0.278	0.494
«	1.23	0.269	0.285	0.509
6.00E+5	0.47	-	0.292	0.501
«	0.94	0.274	0.281	0.498
«	1.23	0.273	0.290	0.509

Tabela 6.4.9. Determinação de interações α -Lactalbumina-membrana, com base na diferença ($R_{exp}^* - R_{cal}^*$), para as membranas em estudo, obtidas a 25 °C.

ΔP (Pa)	$\langle v \rangle$ $m\ s^{-1}$	$R_{exp}^* - R_{cal}^*$		
		Membrana ETNA10PP	Membrana GR81PP	Membrana GR61PP
6.00E+4	0.47	0.229	-	-
1.00E+5	0.47	0.246	0.315	0.472
«	0.94	0.226	0.247	0.449
«	1.23	0.219	-	-
2.00E+5	0.47	0.276	0.332	0.492
«	0.94	0.254	0.261	0.459
«	1.23	0.246	0.287	0.526
3.00E+5	0.47	0.277	0.326	0.505
«	0.94	0.266	0.275	0.476
«	1.23	0.260	0.316	0.534
4.00E+5	0.47	0.278	0.332	0.499
«	0.94	0.280	0.288	0.480
«	1.23	0.273	0.323	0.554
5.00E+5	0.47	0.284	0.334	0.511
«	0.94	0.268	0.307	0.497
«	1.23	0.267	0.324	0.554
6.00E+5	0.47	-	0.336	0.512
«	0.94	0.292	0.308	0.508
«	1.23	0.289	0.331	0.554

Uma análise dos resultados que constam nas tabelas 6.4.8. e 6.4.9. permite verificar que as diferenças entre as rejeições intrínsecas experimentais e as rejeições intrínsecas calculadas variam aproximadamente entre 0.23 e 0.55, o que significa que as

interacções entre qualquer uma das proteínas e as membranas não são desprezáveis.

As membranas para as quais se obtiveram diferenças maiores entre as rejeições intrínsecas experimentais e as calculadas foram as membranas GR61PP, as membranas de maior raio médio de poro, conforme se pode constatar na tabela 6.2.4. Este resultado pode ser explicado pelo facto das proteínas poderem penetrar e serem mais facilmente adsorvidas em membranas com poros de maiores dimensões, não só à superfície da membrana como também no interior destes, conforme o observado por autores como van der Horst (1995). Uma melhor visualização do comportamento das três membranas mostra-se nas figuras 6.4.5. e 6.4.6., em relação às interacções β -Lactoglobulina / membrana e α -Lactalbumina-membrana, respectivamente.

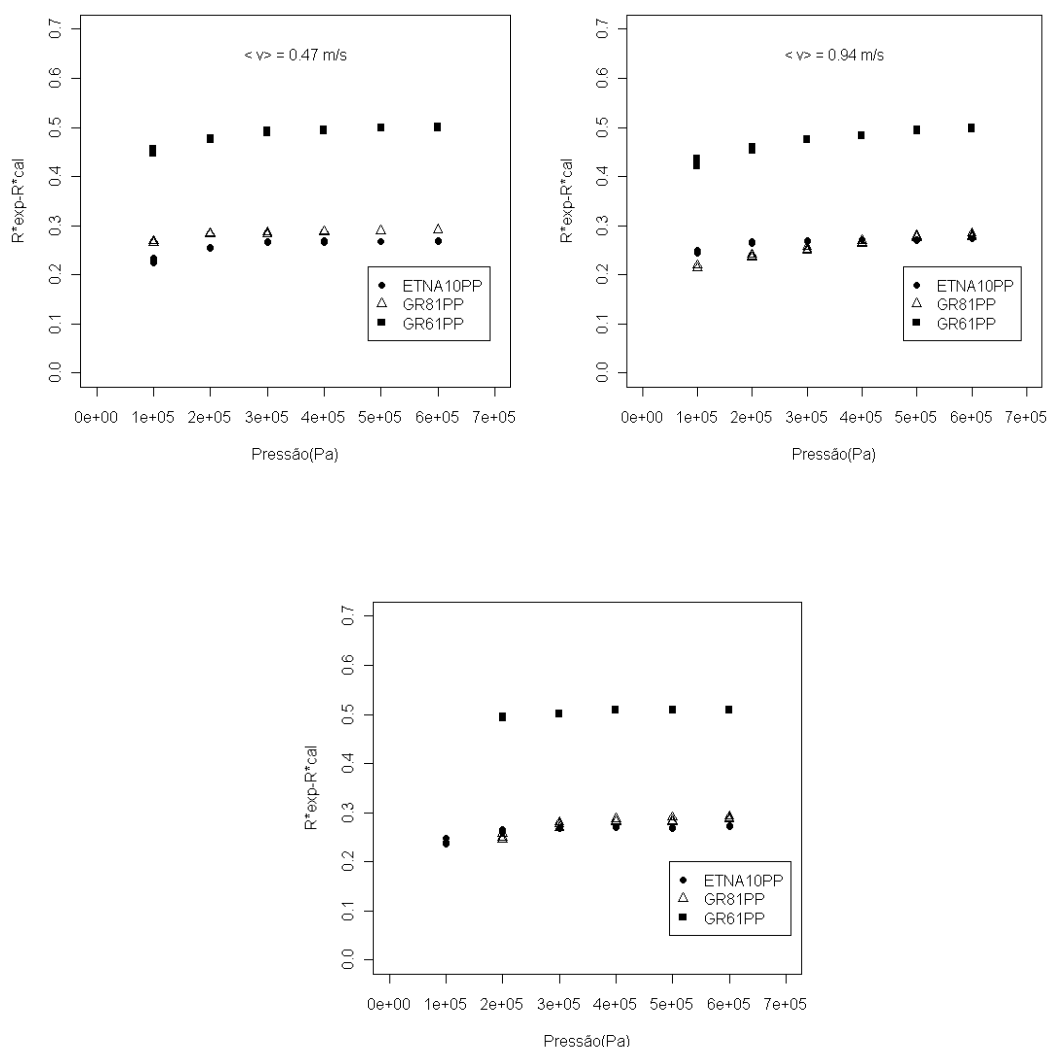


Figura 6.4.5. – Influência da pressão nas interacções β -Lactoglobulina /membrana, para cada velocidade de circulação, para as membranas ETNA10PP, GR81PP e GR61PP.

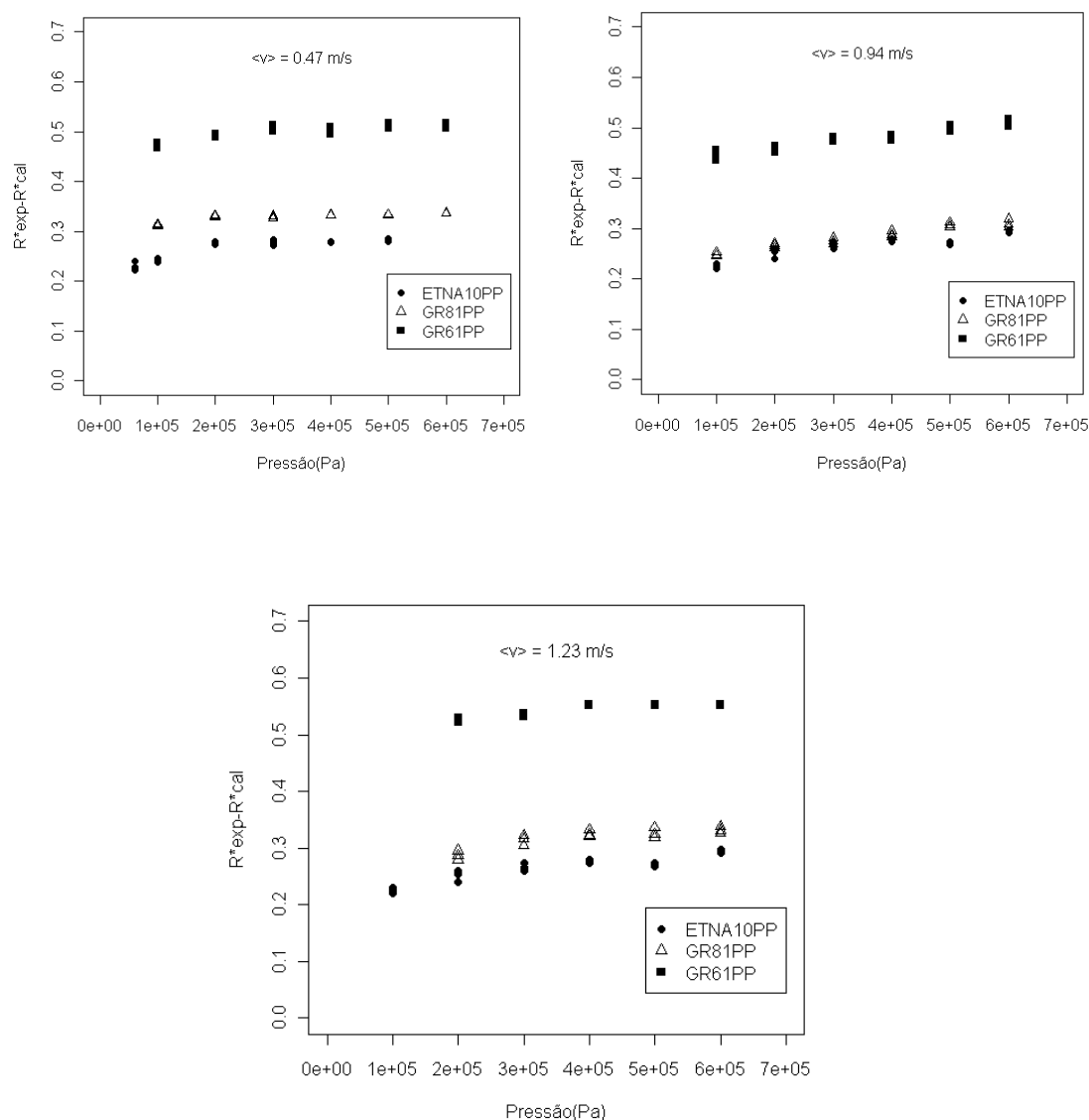


Figura 6.4.6. Influência da pressão nas interacções α -Lactalbumina-membrana, para cada velocidade de circulação.

Os aspectos principais a salientar da observação dos gráficos das figuras 6.4.5. e 6.4.6. é a influência desprezável das variáveis operatórias, pressão transmembranar e velocidade de circulação nas interacções proteína/membrana, assim como o facto das interacções proteína/membrana GR61PP serem muito superiores às existentes com as outras membranas (tabelas 6.3.12. e 6.3.13.), provavelmente porque como possuem um raio médio de poro superior são mais vulneráveis quer à colmatção externa, quer à interna. Ambas as interacções β -Lactoglobulina /membrana GR61PP e α -Lactalbumina/membrana GR61PP

são bastante superiores às observadas com as outras duas membranas, sendo estas próximas entre si. Desta forma, o modelo integrado de permeação revela-se adequado para distinguir interações soluto/membrana, com membranas de raios médios de poro diferentes.

No que diz respeito às membranas ETNA10PP e GR81PP e ao estudo das interações β -Lactoglobulina -membrana, o modelo integrado de permeação não permite distinguir estas duas membranas (figura 6.4.5.), devido possivelmente à proximidade dos seus raios médios de poro (tabela 6.2.4.). Embora as interações α -Lactalbumina-GR81PP sejam um pouco superiores às interações α -Lactalbumina-ETNA10PP, as diferenças são pequenas (em média inferiores a 0.05), pelo que não são de considerar.

Uma vez que em ultrafiltração as taxas de transferência de massa são elevadas, a utilização duma correlação experimental do tipo da correlação de Levêque, mas que incluísse também um termo que contabilizasse o efeito da permeabilidade da membrana, teria permitido o cálculo de coeficientes de transferência de massa corrigidos e diferentes para as membranas em análise, conforme descrito por Rosa e De Pinho (1994) e Rosa (1995). Desta forma, a sensibilidade do modelo integrado de permeação para detecção de interações soluto/membrana, para membranas de raios médios de poro próximos, seria possivelmente melhor.

As metodologias adoptadas em 6.4.1. e 6.4.2. (modelo das resistências em série e modelo integrado de permeação) conduzem a resultados concordantes no que diz respeito à colmatção das membranas, determinada em 6.4.1. pela resistência da colmatção (R_f) e em 6.4.2. pelas diferenças $R_{exp}^* - R_{cal}^*$. Assim, as membranas GR61PP apresentam em geral os valores mais elevados de R_f e também as maiores diferenças $R_{exp}^* - R_{cal}^*$.

Ao invés do modelo integrado de permeação nas condições utilizadas, a aplicação do modelo das resistências em série permitiu distinguir as membranas ETNA10PP das membranas GR81PP, no que diz respeito à resistência devida à colmatção, a qual é inferior para as primeiras.

6.5. Ensaios de ultrafiltração em modo de concentração

Nos ensaios em modo de concentração estudou-se a influência do pH, da temperatura e do FCV nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, à lactose, ao teor mineral (cinzas), aos sólidos totais e aos minerais sódio, potássio, cálcio, magnésio e aos aniões fosfatos e cloretos.

6.5.1. Influência do pH e temperatura nos fluxos de permeado

Com base nos resultados apresentados na tabela 4.3.10. construiu-se o gráfico apresentado na figura 6.5.1. Nesta figura, apresenta-se a variação dos fluxos de permeado em função do factor de concentração em volume (FCV) para diferentes valores de pH, à temperatura de 25°C.

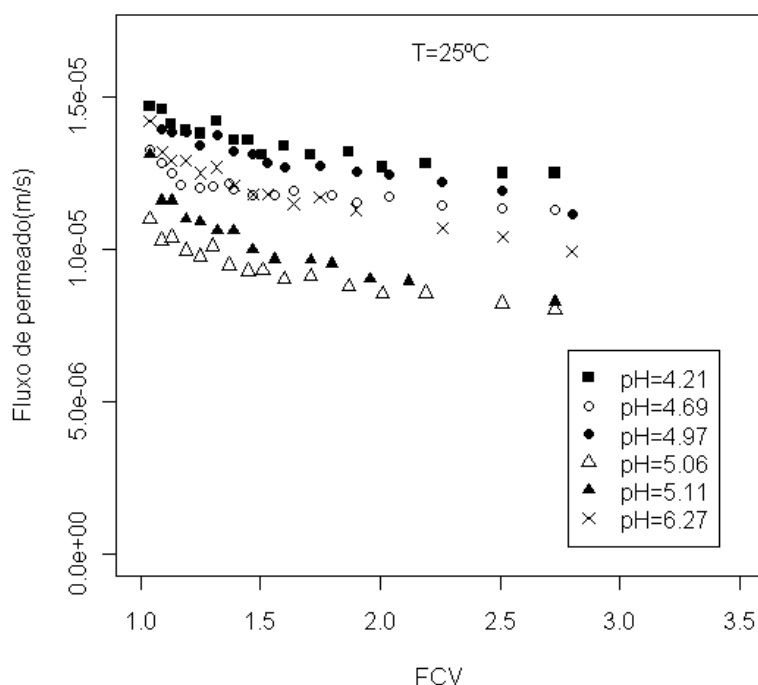


Figura 6.51. Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para diferentes valores de pH, à temperatura de 25°C, à pressão de 2.0E+5 Pa e à velocidade de circulação de 0.94 m s⁻¹.

Observando a figura 6.5.1. verifica-se que o pH influencia bastante os fluxos de permeado. À temperatura de 25°C, os menores fluxos de permeado ocorreram para os valores de pH = 5.06 e pH = 5.11, devido possivelmente à sua maior proximidade com o pH isoelectrico da β -lactoglobulina (entre 5.2 a 5.4, tabela 2.1.3.), proteína maioritária do lactossoro. De facto, autores como Van der Horst (1995) verificaram que a adsorção máxima da β -lactoglobulina ocorria no pH isoelectrico ou na sua vizinhança, no qual esta proteína globular apresenta a sua conformação mais compacta. Os fluxos mais elevados foram medidos para valores de pH mais baixos, inferiores a 5 (4.21, 4.69, 4.97), seguindo-se então os fluxos a pH= 6.27. O facto dos fluxos de permeado aos valores de pH mais baixos serem os mais elevados deve estar relacionado com a menor propensão para a precipitação de sais (nomeadamente de fosfatos de cálcio) nestas condições de pH e temperatura (25 °C). A precipitação de sais é mais provável a pH, temperatura e concentração de cálcio elevados (Marshall and Daufin, 1995). A partir dos resultados que constam na tabela 4.3.11. obteve-se a figura 6.5.2., na qual se apresenta a variação dos fluxos de permeado com o FCV, para diversos valores de pH, à temperatura de 55°C.

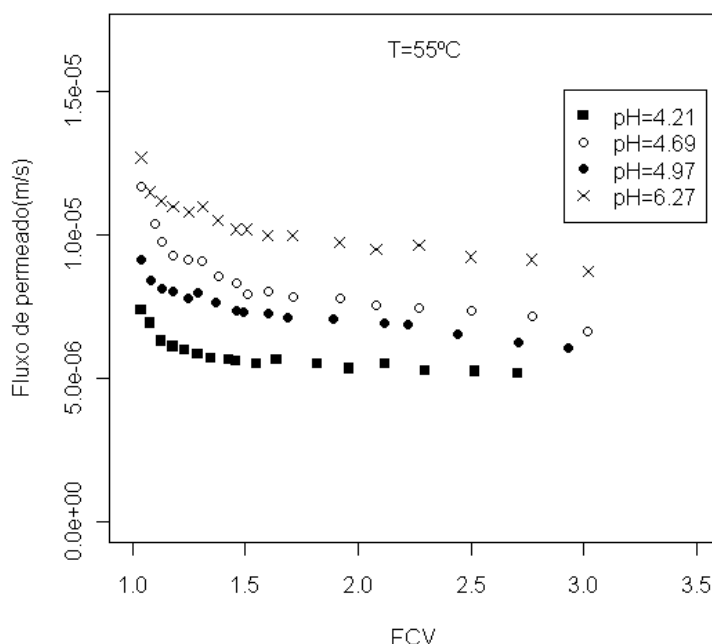


Figura 6.5.2. Variação dos fluxos de permeado com o FCV, para diferentes valores de pH, à temperatura de 55°C, à pressão de 2.0E+5 Pa e à velocidade de circulação de 0.94 m s⁻¹.

À temperatura de 55 °C observou-se uma inversão em relação ao comportamento registado a 25 °C, ou seja, a pH mais baixo mediram-se os menores fluxos de permeado, pela seguinte ordem crescente dos fluxos com o pH: $4.21 < 4.97 \cong 4.69 < 6.27$.

O comportamento observado à temperatura de 55 °C pode estar relacionado com a menor estabilidade térmica das proteínas em condições de pH baixo e temperatura elevada (Skudder *et al.*, 1986), as quais são favoráveis à agregação proteica, devido a uma redução nas forças electrostáticas repulsivas entre as moléculas (Hege e Kessler, 1986). Por outro lado, embora a α -lactalbumina seja a proteína sérica mais resistente à desnaturação térmica, conforme já referido em 2.1.1., para valores de pH < 5, as alterações na sua conformação, devidas à perda do ião cálcio e protonação dos grupos carboxílicos, tornam-na mais sensível à desnaturação térmica, tendo diversos autores (Xie *et al.*, 1993; Mulvihill, 1994) constatado uma maior formação de agregados a temperaturas próximas de 55°C. A formação de agregados entre as próprias proteínas do soro pode ocorrer via ligações dissulfureto entre os grupos -SH reactivos que ficam expostos durante as primeiras fases de desnaturação, de acordo com vários autores (Dalglish, 1990; Iametti *et al.*, 1996). Para além disso, estudos mais recentes indicam que embora estas reacções possam ocorrer mesmo à temperatura ambiente, a sua extensão aumenta com o aumento de temperatura (Apenten e Galani, 2000).

Uma vez que a aplicação de concentrados ácidos para a produção de bens alimentares é geralmente restrita porque pode afectar a funcionalidade final desejada (Pouliot e Jelen, 1995) e, analisando simultâneamente os resultados apresentados nas figuras 6.5.1. e 6.5.2., pode concluir-se que o pH mais adequado para a produção de concentrados proteicos deve ser próximo de 6.0.

Quando se avalia a influência da temperatura nos fluxos de permeado (tabelas 4.3.8. e 4.3.9. e figuras 6.5.1. e 6.5.2.) verifica-se que os fluxos de permeado obtidos a pH = 6.24 e à temperatura de 55 °C são cerca de 88% dos obtidos à temperatura de 25 °C e idêntico pH. Conforme já referido na secção 6.3.1.4. estes resultados podem ter várias causas, como a presença de sais insolúveis de fosfato de cálcio à temperatura de 55°C (Marshall and Daufin, 1995; Pouliot and Jelen, 1995), uma maior adsorção das proteínas a temperaturas superiores a 30 °C (Cheryan, 1998), a formação de agregados proteicos, facilitada pela presença de iões bivalentes, nomeadamente o ião cálcio, conforme o observado por Xiong (1993).

6.5.2. Influência do FCV nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparente

Com base nos fluxos de permeado medidos em função do FCV (tabelas 4.3.10. a 4.3.13.), construíram-se os gráficos apresentados nas figuras 6.5.3. e 6.5.4.

Estes ensaios de concentração foram realizados nas condições operatórias seleccionadas, ou seja, à pressão transmembranar de $2.0\text{E}+5$ Pa, à velocidade média de circulação de 0.94 m s^{-1} , à temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a um pH próximo de 6 (característico do lactossoro doce em estudo).

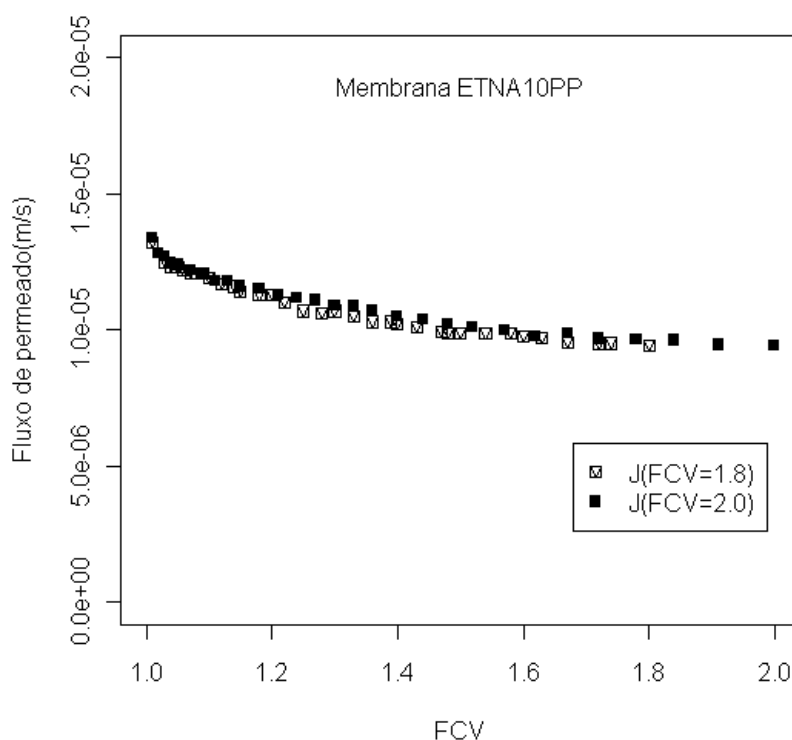


Figura 6.5.3.- Variação dos fluxos de permeado com o FCV até o valor de 2.0, durante a produção de concentrados proteicos, à pressão transmembranar de $2.0\text{E}+5$ Pa, à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} e à temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

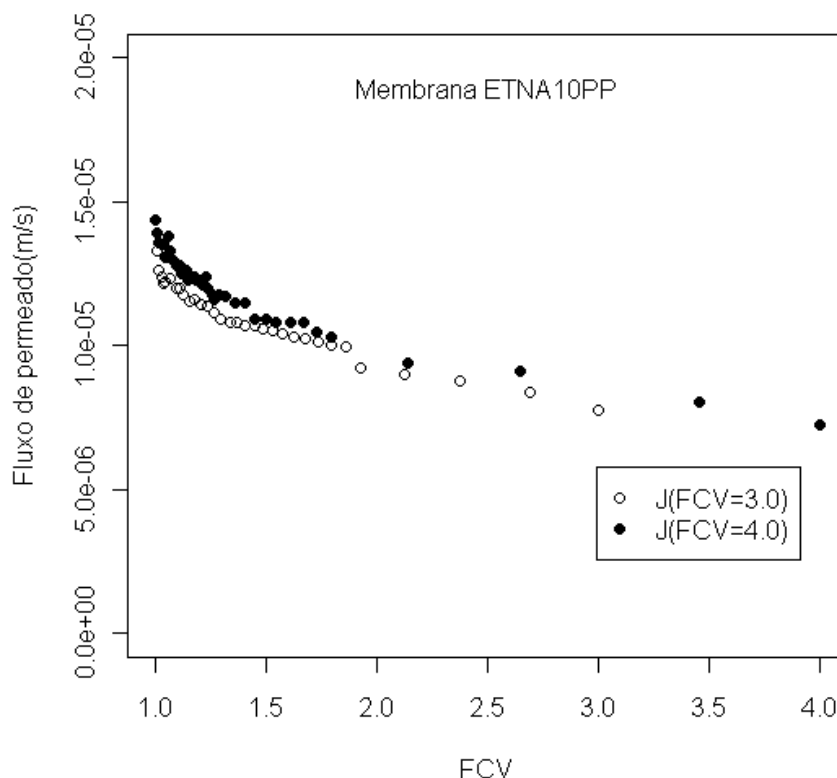


Figura 6.5.4. Variação dos fluxos de permeado com o FCV até o valor de 4.0, durante a produção de concentrados proteicos, à pressão transmembranar de $2.0E+5$ Pa, à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} e à temperatura de 30°C .

Conforme se pode observar nas figuras 6.5.3. e 6.5.4., os fluxos de permeado diminuem com o factor de concentração em volume, como consequência dos fenómenos da polarização por concentração e/ou colmatção das membranas, sendo maior a intensidade destes fenómenos à medida que cresce a concentração, como seria de esperar. As reduções de fluxos observadas até aos vários factores de concentração analisados (1.8; 2.0; 3.0 e 4.0) foram 28.8%, 29.7%, 41.6% e 49.6%, respectivamente.

A fim de minimizar a redução dos fluxos de permeado observada dever-se-ia possivelmente ter utilizado um pré-tratamento mais eficiente e que não envolvesse a adição de reagentes químicos, como por exemplo o descrito em Maubois *et al.* (1987) e Saboya e Maubois (2000). No entanto, a execução deste pré-tratamento exige que se disponha dum equipamento com pressão transmembranar uniforme (UTP), conforme já referido em 2.3.2.

Com base na caracterização físico-química dos concentrados e permeados obtidos nestes ensaios (tabelas 4.3.14. a 4.3.21.) determinaram-se os coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, lactose, sólidos totais, cinzas, sódio, potássio, cálcio, magnésio, e aos aniões fosfatos e cloretos. A variação dos coeficientes de rejeição aparente médios com o factor de concentração em volume está apresentada na tabela 6.5.1.

Tabela 6.5.1. – Variação dos coeficientes de rejeição aparente de vários componentes com o FCV

Retenção aparente (R)	FCV			
	1.8	2.0	3.0	4.0
$R_{\text{proteína bruta}}$	0.933	0.900	0.919	0.935
R_{lactose}	0.083	0.109	0.124	0.146
R_{cinzas}	0.394	0.349	0.379	0.401
$R_{\text{sódio}}$	0.071	0.073	0.080	0.099
$R_{\text{potássio}}$	0.044	0.060	0.075	0.195
$R_{\text{cálcio}}$	0.206	0.297	0.346	0.403
$R_{\text{magnésio}}$	0.185	0.149	0.150	0.214
R_{fosfatos}	0.841	0.828	0.837	0.813
R_{cloretos}	0.035	0.022	0.026	0.054
$R_{\text{s,totais}}$	0.389	0.485	0.542	0.573

A análise dos dados da tabela 6.5.1. permite concluir que os coeficientes de rejeição aparente da proteína bruta são, em média, cerca de 0.92 e mantêm-se

praticamente constantes ao longo da ultrafiltração. Os coeficientes de rejeição aparente da lactose são baixos e aumentam com o FCV, entre cerca de 0.06 e 0.16, devido muito possivelmente à sua incorporação na solução à medida que as concentrações dos solutos aumentam. Conforme o destino final do concentrado, poder-se-ia usar a diafiltração para retirar a lactose.

No que diz respeito aos coeficientes de rejeição aparente dos componentes minerais verifica-se que, independentemente do FCV, as rejeições aparentes mais elevadas correspondem aos fosfatos (cerca de 0.80), ao cálcio e ao magnésio, enquanto que o sódio, o potássio e o cloreto apresentam rejeições mais baixas. O facto dos coeficientes de rejeição aparente ao fosfato, cálcio e magnésio serem superiores aos observados nos outros minerais analisados poderá estar associado à formação de algum fosfato de cálcio insolúvel e/ou à participação dos iões bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) no estabelecimento de pontes iónicas entre as proteínas, conforme o descrito por vários autores (Xiong, 1993; Cheryan, 1998), o que conduz em qualquer dos casos a uma maior rejeição destes componentes.

6.5.3. Caracterização físico-química média dos concentrados proteicos e permeados

A caracterização físico-química média dos concentrados proteicos (e permeados correspondentes), produzidos nas condições de pressão, velocidade de circulação, temperatura e pH referidas em 6.5.2. está apresentada nas tabelas 6.5.2. e 6.5.3. Estes resultados médios foram obtidos a partir dos resultados que constam nas tabelas 4.3.14. a 4.3.21.

A influência do FCV na composição dos concentrados e permeados obtidos foi estudada por análise de variância com um factor (one-way ANOVA), o FCV, com quatro níveis (1.8, 2.0, 3.0 e 4.0), cada um com quatro observações, tendo sido as médias comparadas pelo método da mínima diferença significativa (Least Significance Difference = LSD). Nas tabelas 6.5.2. e 6.5.3., constam também os resultados obtidos através desta análise.

Tabela 6.5.2. - Variação da composição média (em kg m⁻³) dos concentrados da UF com o FCV, com indicação do intervalo de confiança (95%, n =4)

Parâmetros	FCV			
	1.8	2.0	3.0	4.0
pH (u.s.)	6.02 ^a ± 0.05	6.04 ^a ± 0.04	6.04 ^a ± 0.05	6.00 ^a ± 0.09
Sólidos totais	95.55 ^a ± 0.70	99.21 ^b ± 1.01	115.50 ^c ± 0.97	135.12 ^d ± 1.68
Lactose	47.0 ^a ± 3.4	48.6 ^a ± 0.7	48.6 ^a ± 1.0	52.1 ^b ± 1.3
Azoto total	4.769 ^a ± 0.075	5.187 ^b ± 0.181	7.482 ^c ± 0.379	10.047 ^d ± 0.151
Proteína bruta	30.43 ^a ± 0.48	33.09 ^b ± 1.22	47.74 ^c ± 2.42	64.74 ^d ± 0.96
Cinzas	18.17 ^a ± 1.26	17.49 ^a ± 2.38	19.19 ^a ± 3.09	18.26 ^a ± 1.01
Sódio	3.583 ^a ± 0.166	3.598 ^a ± 0.081	3.636 ^a ± 0.018	3.734 ^b ± 0.050
Potássio	1.157 ^a ± 0.020	1.144 ^a ± 0.060	1.181 ^a ± 0.074	1.289 ^b ± 0.011
Cálcio	0.524 ^a ± 0.010	0.558 ^a ± 0.049	0.607 ^b ± 0.039	0.638 ^b ± 0.073
Magnésio	0.119 ^a ± 0.007	0.116 ^a ± 0.006	0.120 ^a ± 0.011	0.126 ^a ± 0.006
Ortofosfato	2.11 ^a ± 0.42	2.19 ^a ± 0.17	2.61 ^b ± 0.26	2.62 ^b ± 0.21
Cloreto	5.24 ^a ± 0.16	5.28 ^a ± 0.07	5.34 ^a ± 0.18	5.39 ^b ± 0.15

^{a,b,c,d}As médias que estão na mesma linha sem o mesmo índice superior diferem significativamente (p < 0.05)

Tabela 6.5.3. - Variação da composição média (em kg m⁻³) dos permeados da UF com o FCV, com indicação do intervalo de confiança (95%, n =4)

Parâmetros	FCV			
	1.8	2.0	3.0	4.0
pH (u.s.)	6.01 ± 0.07	6.01 ± 0.04	6.06 ± 0.04	5.99 ± 0.16
Sólidos totais	58.40 ^a ± 2.75	51.09 ^b ± 1.88	52.93 ^c ± 0.64	57.73 ^d ± 1.06

Tabela 6.5.3. Variação da composição média (em kg m⁻³) dos permeados da UF com o FCV, com indicação do intervalo de confiança (95%, n =4)

Parâmetros	FCV			
	1.8	2.0	3.0	4.0
Lactose	43.1 ^a ± 0.6	43.3 ^a ± 0.9	42.6 ^a ± 0.6	44.5 ^b ± 2.4
Azoto total	0.318 ^a ± 0.027	0.521 ^b ± 0.080	0.605 ^b ± 0.059	0.665 ^b ± 0.083
Proteína bruta	2.03 ^a ± 0.17	3.33 ^b ± 0.51	3.86 ^b ± 0.38	4.24 ^b ± 0.53
Sódio	3.328 ^a ± 0.027	3.335 ^a ± 0.026	3.346 ^a ± 0.018	3.365 ^a ± 0.170
Potássio	1.106 ^a ± 0.023	1.075 ^a ± 0.007	1.093 ^a ± 0.100	1.038 ^a ± 0.074
Cálcio	0.416 ^a ± 0.020	0.391 ^b ± 0.012	0.396 ^b ± 0.019	0.381 ^c ± 0.021
Magnésio	0.097 ^a ± 0.010	0.099 ^a ± 0.006	0.102 ^a ± 0.005	0.099 ^a ± 0.008
Ortofosfato	0.33 ^a ± 0.05	0.38 ^a ± 0.09	0.43 ^b ± 0.08	0.49 ^b ± 0.05
Cloreto	5.10 ^a ± 0.31	5.16 ^a ± 0.11	5.20 ^a ± 0.07	5.10 ^a ± 0.02

^{a,b,c,d}As médias que estão na mesma linha sem o mesmo índice superior diferem significativamente (p < 0.05).

Conforme se pode observar na tabela 6.5.2., as concentrações de proteína bruta (e azoto total) foram significativamente afectadas pelo processo de concentração, muito aproximadamente de acordo com o FCV utilizado. Nos permeados respectivos (tabela 6.5.3.) a concentração destes componentes mantem-se praticamente constante, à excepção dos permeados correspondentes ao FCV = 1.8, onde provavelmente devido a algum erro accidental, a concentração é significativamente mais baixa.

A concentração de lactose manteve-se constante com o FCV nos concentrados e permeados, excepto ao factor de concentração mais elevado (FCV=4.0), no qual se registou um aumento significativo na concentração deste componente nos concentrados e nos permeados. Este resultado pode ser consequência da colmatação da membrana, uma vez que a concentração de lactose no permeado devia ser mais elevada, de acordo com o balanço de massa efectuado a este componente.

As concentrações de sódio, potássio e cloretos nos vários concentrados e permeados não foram afectadas no decorrer da concentração por UF, tendo-se registado apenas um aumento significativo nos concentrados correspondentes a um FCV = 4.0, à semelhança do que aconteceu com a lactose.

Entre os minerais analisados nos concentrados (tabela 6.5.2.), o cálcio e o fosfato foram aqueles cuja concentração aumentou mais significativamente logo a partir do FCV = 3, mantendo-se depois constante. Nos permeados, enquanto que a concentração de cálcio diminuiu significativamente com o crescimento do FCV, o contrário ocorreu com a concentração de fosfatos (tabela 6.5.3.). Este comportamento poderá ter resultado por exemplo da formação de complexos destes elementos com as proteínas, principalmente do cálcio, conforme o descrito na literatura (Cheryan *et Merin*, 1981; Labbé *et al.* 1990; Cheryan, 1998).

Em todos os concentrados obtidos (tabela 6.5.2.), os elementos minerais predominantes são o sódio e o cloreto, devido à adição de cloreto de sódio que é realizada durante o processo de fabrico do queijo. Pereira *et al.* (2002) e Díaz *et al.* (2004), observaram resultados semelhantes em concentrados proteicos de lactossoro de ovelha, também este resultante de fabrico de queijo ao qual era adicionado cloreto de sódio ao leite.

Para se obterem concentrados proteicos mais puros, ou seja, com teor menor de lactose e minerais, poder-se-ia ter efectuado a diafiltração dos concentrados. No entanto, tendo em vista a utilização final destes concentrados (para a produção de requeijão), a fim de melhor comparar a qualidade dos requeijões obtidos com a dos requeijões tradicionais, optou-se por alterar o menos possível a composição dos concentrados em relação à do lactossoro original.

A composição dos concentrados proteicos de lactossoro (CPL) obtida para os vários factores de concentração, expressa como percentagem de matéria seca, é apresentada na tabela 6.5.4., na qual se apresenta também, a título comparativo, a concentração de proteína obtida durante a ultrafiltração de lactossoro de vaca doce até um FCV de 20.0, de acordo com Vignola (2002) e Cheryan (1998).

Tabela 6.5.4. - Composição dos CPL obtidos expressa como percentagem de matéria seca

Concentração (em percentagem de matéria seca)				
FCV	Proteína	Lactose	Cinzas	Proteína ¹ (lactossoro de vaca doce)
1.0	19.58	59.65	20.77	11.80
1.8	31.85	49.19	19.02	-
2.0	33.35	48.99	17.63	20.16
3.0	41.33	42.08	16.61	-
4.0	47.91	38.56	13.51	32.50
10.0	-	-	-	51.40
20.0	-	-	-	66.40

¹ – Vignola (2002).

De acordo com a tabela 6.5.4. pode constatar-se que a concentração do lactossoro até um FCV de 2.0 permite obter um concentrado com uma concentração de proteína em base seca de 33.35 %, enquanto que a concentração até ao FCV máximo analisado (4.0) produz um CPL com 47.91 % de proteína. Isto significa que a concentração até um FCV de apenas 2.2 teria permitido a obtenção dum CPL-35, enquanto que a concentração até um FCV de cerca de 4.4 permitiria a produção dum CPL-50, de acordo com a classificação de Huffmann (1996). Comparativamente com o lactossoro de vaca, há a realçar o facto da produção dum CPL com uma concentração de 32.5% exigir a concentração até um FCV de 4.0 e de um CPL-50 até um FCV de 10, devido ao menor teor de proteína no lactossoro de vaca, conforme referido inicialmente na secção 1.1. Este facto enfatiza o interesse da produção de concentrados proteicos de lactossoro de ovelha.

6.6. Produção de requeijões a partir dos concentrados proteicos

Os requeijões foram produzidos a partir dos concentrados proteicos obtidos por ultrafiltração do lactossoro desnatado, nas condições experimentais referidas em 6.5.

O processo de fabrico utilizado foi previamente descrito na secção 3.7.1.

6.6.1. Estudo da eficiência do processo de produção de requeijão

O estudo da eficiência do processo de produção de requeijão a partir dos concentrados proteicos foi realizado através da determinação do rendimento e das taxas de recuperação dos componentes analisados, conforme já referido em 3.7.3.

Com base nos resultados experimentais que constam na tabela 4.4.1. e da equação [3.7.1.] calcularam-se os rendimentos (η) do processo de fabrico do requeijão. A fim de eliminar erros devidos à presença de diferentes teores de humidade nos requeijões, corrigiram-se os valores obtidos para um mesmo teor de matéria seca. Os rendimentos corrigidos (η_{cor}) para uma concentração média de matéria seca (M. seca) de 20% calcularam-se de acordo com a expressão:

$$\eta_{cor} = \frac{M.seca(\%)}{20} \times \eta \quad [6.6.1.]$$

De acordo com a nomenclatura proposta em 3.7.1., apresentam-se nas tabelas 6.6.1. a 6.6.5. os rendimentos e os rendimentos corrigidos para os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos obtidos aos vários factores de concentração.

Tabela 6.6.1. Rendimentos e rendimentos corrigidos para os requeijões controlo (Des).

Amostra	Rendimento (η)	Rendimento corrigido (η_{cor})	Matéria seca em % (m/m)
Des 1	7.2	6.6	18.50
Des 2	6.8	6.8	20.00
Des 3	6.3	5.7	18.15
Des 4	7.1	6.9	19.57
Des 5	6.9	5.7	16.65
Des 6	7.1	7.0	19.63
Des 7	7.3	7.0	19.21
Des 8	7.2	6.7	18.67
Des 9	7.7	7.0	18.25
Des 10	7.9	7.3	18.58
Des 11	7.4	7.3	19.70
Des 12	7.5	6.8	18.10
Média \pm I.C. (95%)	7.2 \pm 0.3	6.7 \pm 0.3	18.75 \pm 0.60

Tabela 6.6.2. Rendimentos e rendimentos corrigidos para os requeijões produzidos a partir de concentrados com FCV = 1.8.

Amostra	Rendimento (η)	Rendimento corrigido (η_{cor})	Matéria seca em % (m/m)
$Prot_1^{1.8}$	14.1	13.7	19.40
$Prot_2^{1.8}$	13.8	12.0	17.40
$Prot_3^{1.8}$	14.6	14.0	19.20
$Prot_4^{1.8}$	14.3	13.7	19.07
Média \pm I.C. (95%)	14.2 ± 0.5	13.4 ± 1.4	18.77 ± 1.50

Tabela 6.6.3. - Rendimentos e rendimentos corrigidos para os requeijões produzidos a partir de concentrados com FCV = 2.0.

Amostra	Rendimento (η)	Rendimento corrigido (η_{cor})	Matéria seca em % (m/m)
$Prot_5^{2.0}$	17.8	17.0	19.08
$Prot_6^{2.0}$	18.4	17.5	19.06
$Prot_7^{2.0}$	17.3	15.8	18.30
$Prot_8^{2.0}$	19.5	17.7	18.18
Média \pm I.C. (95%)	18.2 ± 1.5	17.0 ± 1.3	18.66 ± 0.80

Tabela 6.6.4. Rendimentos e rendimentos corrigidos para os requeijões produzidos a partir de concentrados com FCV = 3.0.

Amostra	Rendimento (η)	Rendimento corrigido (η_{cor})	Matéria seca em % (m/m)
$Prot_9^{3.0}$	26.6	27.8	20.89
$Prot_{10}^{3.0}$	27.0	24.3	18.00
$Prot_{11}^{3.0}$	25.8	28.0	21.68
$Prot_{12}^{3.0}$	24.6	24.3	19.80
$Prot_{13}^{3.0}$	26.2	26.0	19.79
Média \pm I.C. (95%)	26.0 \pm 1.1	26.1 \pm 2.2	20.03 \pm 1.70

Tabela 6.6.5. Rendimentos e rendimentos corrigidos para os requeijões produzidos a partir de concentrados com FCV = 4.0.

Amostra	Rendimento (η)	Rendimento corrigido (η_{cor})	Matéria seca em % (m/m)
$Prot_{14}^{4.0}$	37.0	40.0	21.60
$Prot_{15}^{4.0}$	36.7	38.6	21.00
$Prot_{16}^{4.0}$	38.3	42.2	22.00
$Prot_{17}^{4.0}$	37.1	39.3	21.20
$Prot_{18}^{4.0}$	39.7	44.3	22.30
Média \pm I.C. (95%)	37.8 \pm 1.6	40.9 \pm 2.9	21.62 \pm 0.70

Com base nos resultados presentes nas tabelas 6.6.1. a 6.6.5. construiu-se o gráfico da figura 6.6.1.

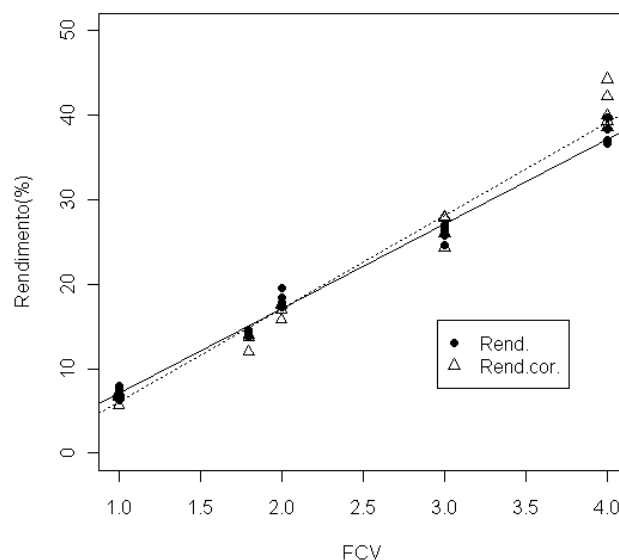


Figura 6.6.1. Variação do rendimento (Rend) e do rendimento corrigido (Rend.cor) com o FCV

No gráfico da figura 6.6.1. verifica-se que os rendimentos crescem com o FCV de uma forma linear. Assim sendo, pode concluir-se que a concentração do lactossoro por ultrafiltração até factores de concentração mais elevados permite melhorar o rendimento do processo de produção do requeijão.

Na tabela 6.6.6. apresentam-se as equações das rectas de regressão obtidas para o rendimento em função do FCV e para o rendimento corrigido em função do FCV, os intervalos de confiança a 95% para os parâmetros estimados, os coeficientes de correlação (ρ), o número de pontos experimentais utilizados (n) e a significância do modelo linear (p).

Tabela 6.6.6. Equações das rectas de regressão do rendimento e do rendimento corrigido em função do FCV.

Equações das rectas de regressão	
$\eta = (10.03 \pm 0.35) \times \text{FCV} + (-2.94 \pm 0.83) ;$	$\rho = 0.996; p < 2.2\text{E-}16$
$\eta_{cor} = (11.04 \pm 0.61) \times \text{FCV} + (-4.98 \pm 1.44) ;$	$\rho = 0.990; p < 2.2\text{E-}16$

No fabrico de requeijão tradicional, de acordo com informação do produtor, são necessários cerca de 11 kg de lactossoro inteiro para a produção de 1 kg de requeijão, pelo que o rendimento deste processo é de cerca de 9%. Comparando este rendimento com os obtidos no fabrico dos requeijões a partir de lactossoro desnatado ou dos vários concentrados (tabelas 6.6.1. a 6.6.5.), pode verificar-se que, à excepção do rendimento determinado para o requeijão produzido a partir do lactossoro desnatado, os rendimentos dos requeijões obtidos a partir dos vários concentrados proteicos são sempre mais elevados, devido à maior concentração de proteína presente. Os rendimentos dos requeijões produzidos a partir do lactossoro desnatado (cerca de 7 %) são inferiores aos dos obtidos com o lactossoro inteiro, devido à separação prévia da matéria gorda.

A partir dos dados que constam nas tabelas 4.3.14, 4.3.16., 4.3.18., 4.3.20. e nas tabelas 4.4.1. a 4.4.7., determinaram-se as taxas de recuperação dos vários componentes analisados nos requeijões. A taxa de recuperação (TR) dum componente X genérico foi determinada de acordo com a equação:

$$\text{TR (X)} = \frac{m_{req} \times [X]_{req}}{m_{con} \times [X]_{con}} \quad [6.6.2.]$$

onde: m_{req} = massa de requeijão (g); $[X]_{req}$ = concentração do componente X no requeijão (% m/m); m_{con} = massa de concentrado (g); $[X]_{con}$ = concentração do componente X no concentrado proteico original (% m/m).

As taxas de recuperação dos componentes analisados no requeijão são apresentadas nas tabelas 6.6.7. a 6.6.11.

Tabela 6.6.7. Taxas de recuperação de alguns componentes nos requeijões controlo (Des).

	Taxas de recuperação (%)							
Amostras	Resíduo seco	Lactose	Proteína bruta	Cinzas	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio
Des 1	15.8	5.6	48.0	6.2	3.4	7.4	15.6	8.4
Des 2	16.1	5.4	44.0	6.6	3.7	7.3	15.9	8.9
Des 3	13.6	6.2	41.9	5.8	2.7	6.1	14.4	12.3
Des 4	16.4	5.9	46.7	6.9	4.0	7.5	15.8	11.4
Des 5	13.7	5.8	59.4	5.5	3.3	7.2	15.1	9.1
Des 6	16.7	6.5	58.4	5.3	3.3	7.9	16.2	9.3
Des 7	16.5	6.5	45.9	7.5	3.7	7.8	16.6	8.6
Des 8	15.9	6.3	61.4	6.1	4.1	7.1	15.1	9.4
Des 9	16.7	6.3	63.8	7.5	4.4	7.6	15.9	9.1
Des 10	17.4	5.2	64.8	5.9	4.5	7.7	17.0	12.2
Des 11	17.4	7.3	54.8	6.8	4.3	7.3	14.7	8.2
Des 12	16.2	7.0	51.2	6.9	5.0	8.0	16.5	8.0
Média ± IC (95%)	16.0 ± 0.8	6.2 ± 0.4	53.4 ± 5.1	6.4 ± 0.5	3.9 ± 0.4	7.4 ± 0.3	15.7 ± 0.5	9.6 ± 1.0

Tabela 6.6.8. Taxas de recuperação de alguns componentes nos requeijões obtidos a partir dos concentrados com FCV = 1.8.

	Taxas de recuperação (%)							
Amostras	Resíduo seco	Lactose	Proteína bruta	Cinzas	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio
Prot ₁ ^{1.8}	29.8	11.8	56.8	9.1	7.9	12.5	19.9	14.3
Prot ₂ ^{1.8}	29.1	12.4	54.3	8.0	7.3	11.6	22.7	14.2
Prot ₃ ^{1.8}	30.2	13.8	59.5	9.9	8.1	12.2	18.9	11.8
Prot ₄ ^{1.8}	29.7	12.6	60.7	9.7	7.1	11.2	19.7	11.9
Média ± IC (95%)	29.7 ± 0.7	12.7 ±1.3	57.8 ± 4.6	9.2 ± 1.4	7.6 ± 0.8	11.9 ± 0.9	20.3 ± 2.6	13.1 ± 2.2

Tabela 6.6.9. - Taxas de recuperação de alguns componentes nos requeijões obtidos a partir dos concentrados com FCV = 2.0.

	Taxas de recuperação (%)							
Amostras	Resíduo seco	Lactose	Proteína bruta	Cinzas	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio
Prot ₅ ^{2.0}	35.4	17.1	77.9	12.0	10.7	13.4	21.6	15.7
Prot ₆ ^{2.0}	36.5	16.2	78.9	13.5	12.2	12.4	19.8	16.7
Prot ₇ ^{2.0}	35.0	16.3	70.4	12.3	10.0	12.4	17.3	14.5

Tabela 6.6.9. (cont.) Taxas de recuperação de alguns componentes nos requeijões obtidos a partir dos concentrados com FCV = 2.0.

Prot ₈ ^{2.0}	38.9	19.3	74.9	10.9	10.8	12.3	22.5	18.2
Média	36.5	17.2	75.6	12.2	11.0	12.7	19.6	15.6
±	±	±	±	±	±	±	±	±
IC (95%)	2.8	2.3	6.1	1.7	1.5	0.8	3.6	2.5

Tabela 6.6.10. - Taxas de recuperação de alguns componentes nos requeijões obtidos a partir dos concentrados com FCV = 3.0.

	Taxas de recuperação (%)							
Amostras	Resíduo seco	Lactose	Proteína bruta	Cinzas	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio
Prot ₉ ^{3.0}	50.2	21.5	80.4	20.7	17.5	18.2	24.2	23.8
Prot ₁₀ ^{3.0}	43.5	22.0	74.1	18.3	15.9	14.6	22.8	24.7
Prot ₁₁ ^{3.0}	49.9	19.7	81.5	18.3	15.1	14.5	20.8	23.3
Prot ₁₂ ^{3.0}	43.7	19.5	73.9	14.9	14.5	14.8	21.1	21.9
Prot ₁₃ ^{3.0}	47.0	23.1	75.5	15.2	15.7	15.8	25.3	23.4
Média	46.9	21.2	77.1	17.5	15.8	15.6	22.8	23.4
±	±	±	±	±	±	±	±	±
IC (95%)	4.0	1.9	4.5	3.0	1.4	1.9	2.4	1.3

Tabela 6.6.11. - Taxas de recuperação de alguns componentes nos requeijões obtidos a partir dos concentrados com FCV = 4.0.

	Taxas de recuperação (%)							
Amostras	Resíduo seco	Lactose	Proteína bruta	Cinzas	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio
Prot ₁₄ ^{4.0}	62.3	29.3	85.1	28.9	34.4	40.6	55.3	29.4
Prot ₁₅ ^{4.0}	60.0	37.7	89.5	29.2	42.2	52.7	54.2	39.8
Prot ₁₆ ^{4.0}	65.7	34.0	90.1	34.8	45.0	54.2	58.8	38.3
Prot ₁₇ ^{4.0}	60.6	32.8	84.8	35.7	43.6	48.1	62.6	33.9
Prot ₁₈ ^{4.0}	69.8	38.9	92.9	35.6	37.5	50.7	58.4	36.7
Média	63.7	34.5	88.5	32.9	40.5	49.3	57.8	35.6
±	±	±	±	±	±	±	±	±
IC (95%)	5.0	4.8	4.3	4.3	5.5	6.7	4.1	5.1

Nas tabelas 6.6.7. a 6.6.11. pode constatar-se que a utilização de concentrados proteicos com factores de concentração cada mais elevados para a produção de requeijão permite o aumento das taxas de recuperação de todos os componentes.

A comparação entre os rendimentos e as taxas de recuperação médios dos vários componentes analisados nos requeijões fabricados a partir dos concentrados proteicos (Prot) com idênticos parâmetros nos requeijões controlo (Des) foi realizada recorrendo à análise de variância com um factor (FCV) e utilizando o teste das comparações múltiplas de Dunnett. Os resultados desta análise são apresentados na tabela 6.6.12.

Tabela 6.6.12. - Comparação entre os rendimentos e as taxas de recuperação (TR) médias dos componentes analisados, nos requeijões (Prot) e nos controlos (Des).

Parâmetros	Amostras				
	Controlo (Des)	Prot ^{1.8}	Prot ^{2.0}	Prot ^{3.0}	Prot ^{4.0}
Rendimento (%)	7.2 ± 0.3	(14.2 ± 0.5)*	(18.2 ± 1.5)*	(26.0 ± 1.1)*	(37.8 ± 1.6)*
Rendimento corrigido (%)	6.7 ± 0.3	(13.4 ± 1.4)*	(17.0 ± 1.3)*	(26.1 ± 2.2)*	(40.9 ± 2.9)*
TR (resíduo seco), %	16.0 ± 0.8	(29.0 ± 2.9)*	(35.6 ± 2.4)*	(46.9 ± 4.0)*	(63.7 ± 5.0)*
TR (lactose), %	6.2 ± 0.4	(12.7 ± 1.3)*	(17.2 ± 2.3)*	(21.2 ± 1.9)*	(34.5 ± 4.8)*
TR (proteína bruta), %	53.4 ± 5.1	57.8 ± 4.6	(75.6 ± 6.1)*	(77.1 ± 4.5)*	(88.5 ± 4.3)*
TR (cinzas), %	6.4 ± 0.5	(9.2 ± 1.4)*	(12.2 ± 1.7)*	(17.5 ± 3.0)*	(32.9 ± 4.3)*
TR (sódio), %	3.9 ± 0.4	(7.6 ± 0.8)*	(11.0 ± 1.5)*	(15.8 ± 1.4)*	(40.5 ± 5.5)*
TR (potássio), %	7.4 ± 0.3	(11.9 ± 0.9)*	(12.7 ± 0.8)*	(15.6 ± 1.9)*	(49.3 ± 6.7)*
TR (cálcio), %	15.7 ± 0.5	(20.3 ± 2.6)*	(19.6 ± 3.6)*	(22.8 ± 2.4)*	(57.8 ± 4.1)*
TR (magnésio), %	9.6 ± 1.0	(13.1 ± 2.2)*	(15.6 ± 2.5)*	(23.4 ± 1.3)*	(35.6 ± 5.1)*

Notas: (1) os valores indicados na tabela correspondem à média ± IC (95%), sendo n = 4 para as amostras com FCV = 1.8 e 2.0, n = 5 para as amostras com FCV = 3.0 e 4.0 e n = 12 para os requeijões controlo;

(2) todos os valores indicados com o sobrescrito* são significativamente superiores aos dos requeijões controlo.

A análise efectuada permitiu concluir que os rendimentos (e os rendimentos corrigidos) dos requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são significativamente superiores aos obtidos nos requeijões controlo.

As taxas de recuperação dos vários componentes analisados crescem com o FCV, sendo significativamente superiores às obtidas com os requeijões controlo; apenas a taxa de recuperação da proteína bruta nos requeijões com FCV=1.8 não é significativamente superior, resultado este anómalo e que poderá resultar provavelmente de erros acidentais.

Desta forma, pode concluir-se que a utilização de concentrados proteicos, resultantes da ultrafiltração de lactossoro, para produção de requeijão, permite aumentar não só o rendimento da produção de requeijão como ainda as taxas de recuperação dos vários componentes presentes.

6.6.2. Influência do FCV na composição físico-química e textura dos requeijões

Com base nos resultados experimentais apresentados nas tabelas 4.4.2. a 4.4.7. e nas tabelas 4.4.9. a 4.4.13. comparou-se a composição físico-química e as características reológicas dos requeijões fabricados a partir dos concentrados proteicos com idênticas características nos requeijões controlo, através da análise de variância com um factor (FCV) e do teste das comparações múltiplas de Dunnett. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6.6.13.

Tabela 6.6.13. - Efeito do FCV na composição físico-química média e textura média dos requeijões .

	Amostras				
Composição físico-química	Controlo (Des)	Prot ^{1.8}	Prot ^{2.0}	Prot ^{3.0}	Prot ^{4.0}
Resíduo seco (%)	18.75 ± 0.60	19.24 ± 0.22	18.65 ± 0.76	(20.03 ± 1.72)*	(21.62 ± 0.67)*
Lactose (%)	4.3 ± 0.3	4.5 ± 0.3	4.7 ± 0.3	4.0 ± 0.3	4.6 ± 0.5
Proteína bruta (%)	11.61 ± 1.22	12.02 ± 1.16	(13.26 ± 1.05)*	(13.74 ± 0.64)*	(14.82 ± 0.84)*
Matéria gorda, (%)	0.05 ± 0.03	0.08 ± 0.08	0.06 ± 0.04	0.08 ± 0.03	(0.10 ± 0.01)*
Cinzas (%)	1.58 ± 0.12	(1.09 ± 0.10)*	(1.11 ± 0.10)*	(1.26 ± 0.14)*	1.59 ± 0.18
Sódio (ppm)	1852.96 ± 142.35	1842.78 ± 172.66	2000.77 ± 230.37	1998.60 ± 148.79	(3502.17 ± 413.18)*
Potássio (ppm)	986.23 ± 28.87	938.17 ± 86.98	(754.77 ± 61.54)*	(684.52 ± 73.84)*	(1646.06 ± 169.18)*
Cálcio (ppm)	999.94 ± 30.00	(686.08 ± 84.19)*	(602.06 ± 78.69)*	(501.13 ± 13.34)*	947.62 ± 96.62
Magnésio (ppm)	112.35 ± 13.55	95.62 ± 6.95	95.97 ± 7.07	103.80 ± 7.49	115.30 ± 10.43
Textura					
Dureza (N)	4.201 ± 0.384	(5.574 ± 0.407)*	(7.739 ± 0.041)*	(8.476 ± 0.746)*	(10.376 ± 1.370)*
Adesividade (Nm)	- 0.502 ± 0.052	(- 0.278 ± 0.068)*	(-0.280 ± 0.021)*	(-0.679 ± 0.097)*	(-1.009 ± 0.090)*

Tabela 6.6.13. (cont.) Efeito do FCV na composição físico-química média e textura média dos requeijões .

Coabilidade	0.448 ± 0.033	0.446 ± 0.050	(0.525 ± 0.033)*	(0.514 ± 0.034)*	(0.508 ± 0.010)*
-------------	---------------	---------------	------------------	------------------	------------------

Nota - Os valores indicados na tabela correspondem à média ± IC (95%), sendo n = 4 para as amostras com FCV = 1.8 e 2.0 e n = 5 para as amostras com FCV = 3.0 e 4.0. Nos requeijões controlo, n = 12 para a composição físico-química e n = 10 para as características reológicas.

No que diz respeito à comparação entre a composição físico-química dos requeijões fabricados a partir dos concentrados proteicos e dos controlos, os resultados da análise estatística efectuada, apresentados na tabela 6.6.13., permitem tirar as conclusões seguintes:

- (i) os resíduos secos dos requeijões fabricados a partir dos concentrados com FCV= 3.0 e 4.0 são significativamente superiores aos observados nos controlos. Este resultado deriva provavelmente do aumento significativo na concentração de proteína bruta aos FCV's mais elevados.
- (ii) O facto dos teores de proteína bruta nos requeijões fabricados a partir dos concentrados com FCV =1.8 não serem significativamente mais elevados do que os observados nos controlos com um idêntico comportamento nas taxas de recuperação (Tabela 6.6.12.), pelo que deve ser proveniente do mesmo erro.
- (iii) Os teores minerais (cinzas) determinados nos requeijões com FCV's iguais a 1.8, 2.0 e 3.0 são significativamente inferiores aos analisados nos controlos, provavelmente porque o efeito da permeação dos minerais através da membrana se sobrepõe à redução de volume durante o processo de concentração.

A comparação das características de textura permite constatar que a dureza aumenta proporcionalmente com o factor de concentração, sendo as durezas dos vários requeijões sempre significativamente superiores às do controlo.

Quanto à adesividade, verificou-se que as adesividades medidas nos requeijões obtidos a partir dos concentrados com FCV=1.8 e 2.0 foram significativamente inferiores às do controlo, enquanto que o inverso aconteceu com as adesividades dos requeijões com FCV=3.0 e 4.0.

As coesividades dos vários requeijões são significativamente superiores às medidas nos requeijões controlo, excepto para os requeijões com FCV=1.8, cujas coesividades não se distinguem das determinadas nos requeijões controlo.

6.6.3. Comparação entre a composição físico-química e características reológicas dos requeijões produzidos com os tradicionais

A comparação entre a composição físico-química e as características reológicas dos requeijões produzidos com os tradicionais foi efectuada por análise de variância com um factor (FCV) com 5 níveis (A, B, C, D e E), correspondendo o nível A aos requeijões tradicionais, produzidos directamente a partir de lactossoro inteiro e, os restantes, aos requeijões produzidos a partir dos vários concentrados proteicos obtidos por UF, com FCV's de 1.8, 2.0, 3.0 e 4.0., respectivamente. Usou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey, TukeyHSD (Tukey's Honest Significant Differences), no qual são construídos intervalos de confiança a 95% para os valores médios da amostra.

Nas figuras 6.6.2. a 6.6.10. apresentam-se os resultados obtidos por aplicação do teste TukeyHSD, às concentrações dos vários componentes analisados nos requeijões, para os níveis referidos. As comparações entre os níveis que envolvem intervalos que não ultrapassam a linha vertical a tracejado são significativamente diferentes. A linha vertical a tracejado indica que não existem diferenças entre os pares de níveis do factor representados no eixo dos y. Embora nem todos os pares estejam discriminados no eixo dos y, eles podem ser inferidos a partir do conhecimento dos vários níveis do factor. Neste caso, observando o eixo do y no sentido descendente, os níveis comparados são: B-A, C-A, D-A, E-A, C-B, D-B, E-B, D-C, E-C e E-D.

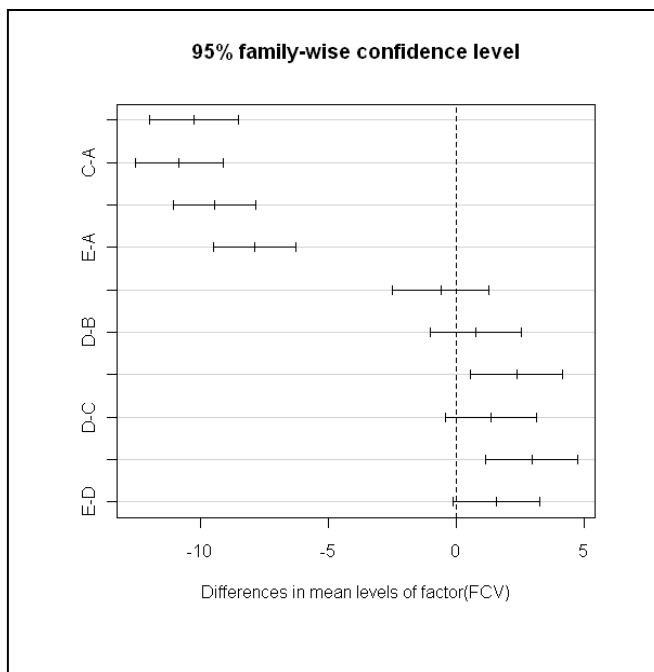


Figura 6.6.2. – Intervalos de confiança a 95% para a comparação entre as médias do resíduo seco.

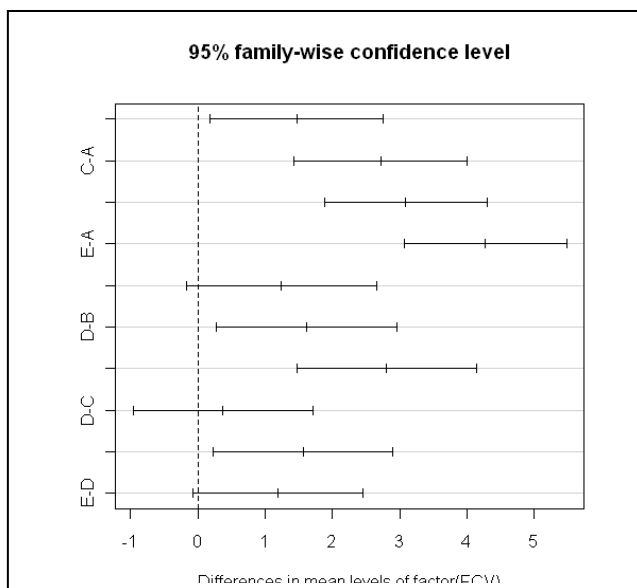


Figura 6.6.3. – Intervalos de confiança a 95% para a comparação entre as médias da proteína bruta.

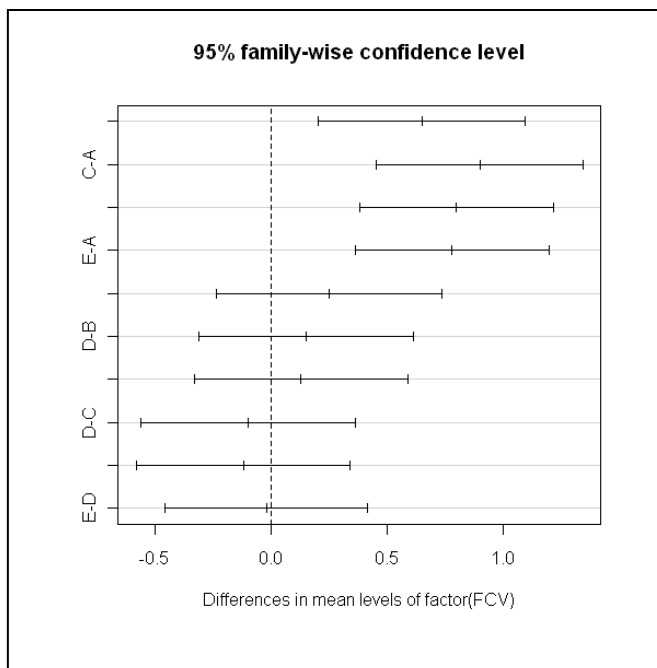


Figura 6.6.4. Intervalos de confiança a 95% para a comparação entre as médias da lactose.

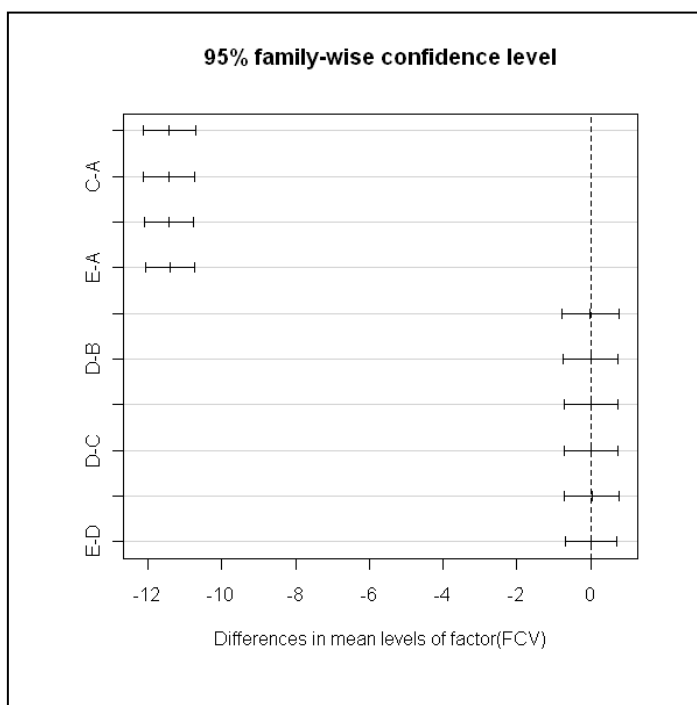


Figura 6.6.5. Intervalos de confiança a 95% para a comparação entre as médias da matéria gorda.

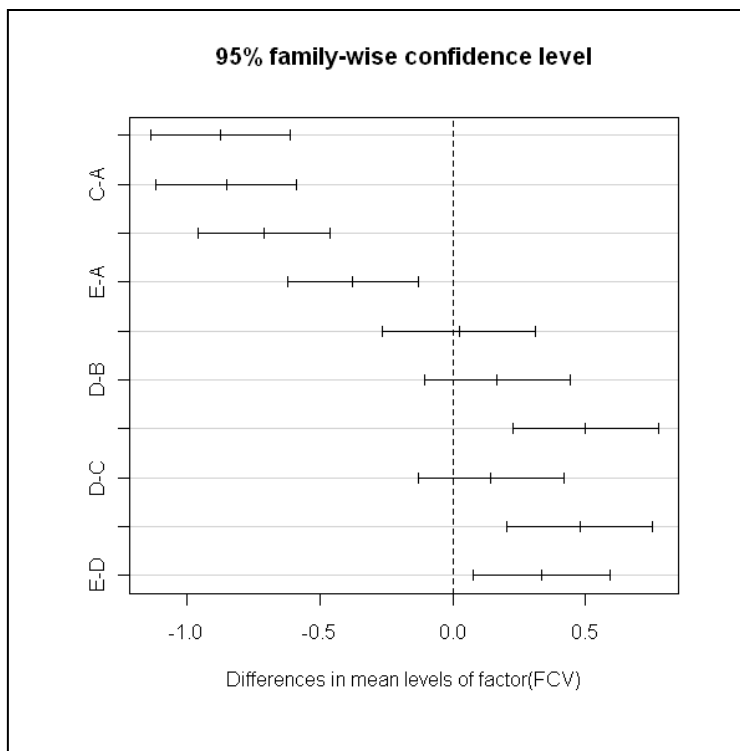


Figura 6.6.6. Intervalos de confiança a 95% entre as médias das cinzas.

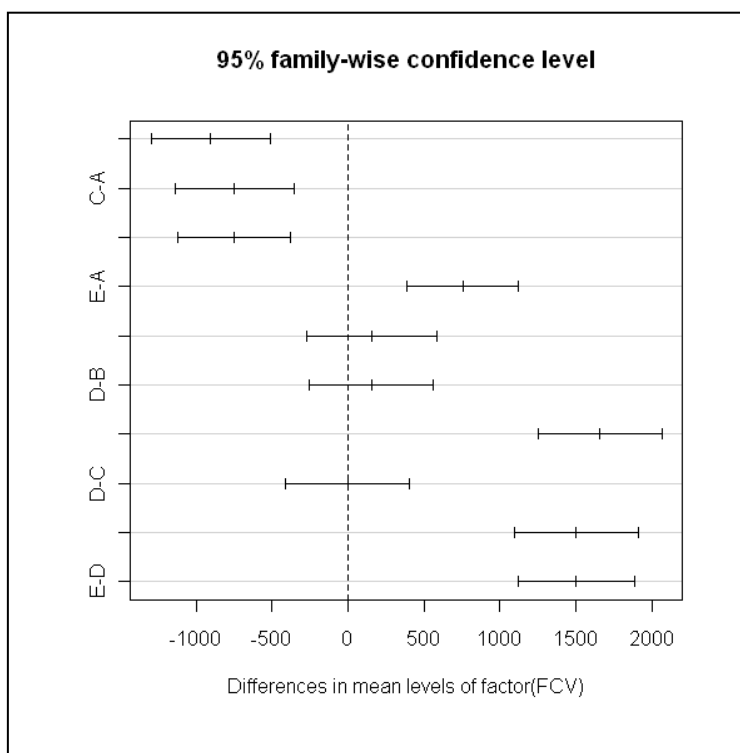


Figura 6.6.7. Intervalos de confiança a 95% entre as médias do sódio.

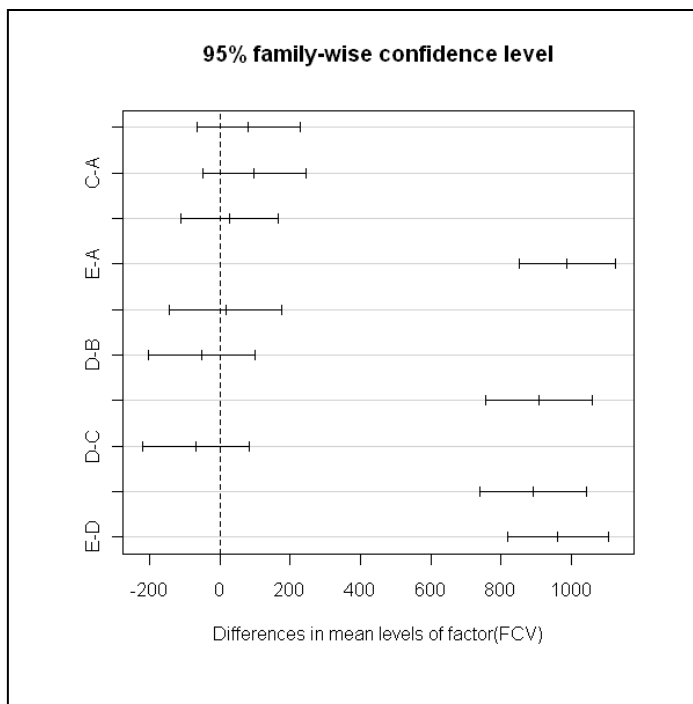


Figura 6.6.8. Intervalos de confiança a 95% entre as médias do potássio.

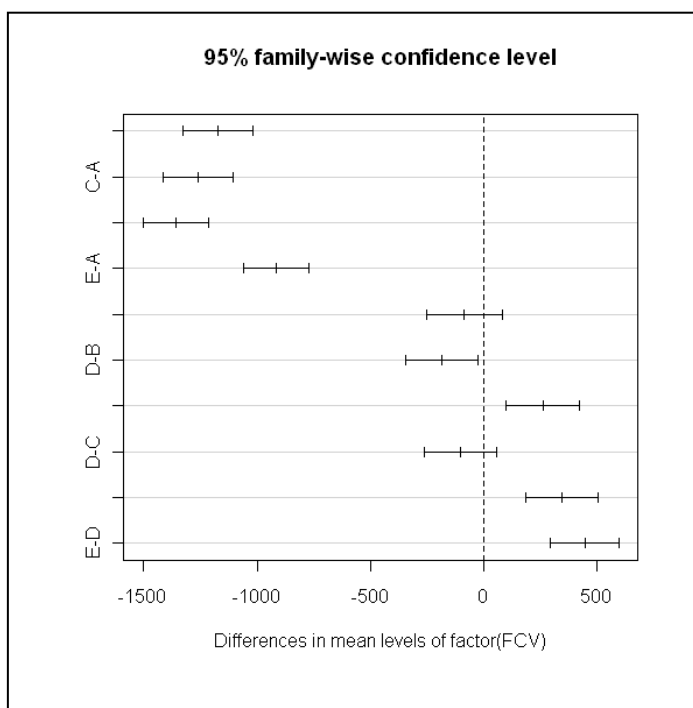


Figura 6.6.9. Intervalos de confiança a 95% para as médias do cálcio.

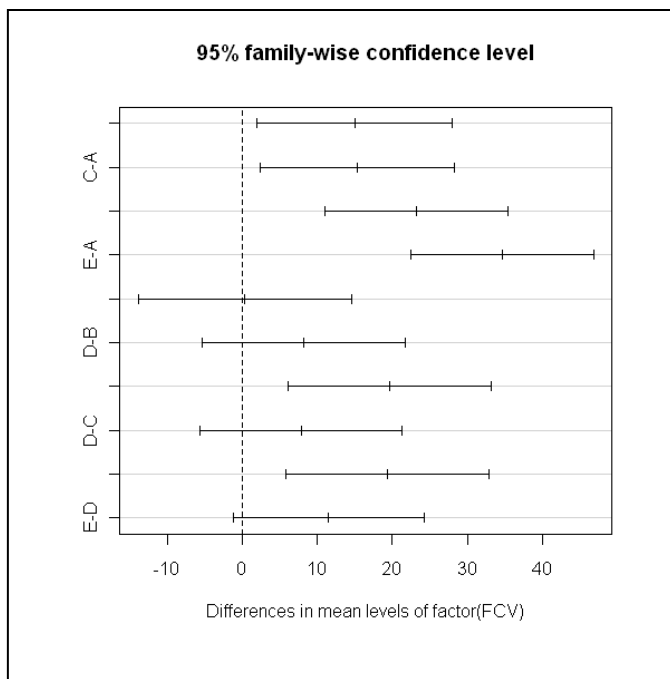


Figura 6.6.10. – Intervalos de confiança a 95% entre as médias do magnésio.

A observação dos intervalos de confiança de Tukey (figuras 6.6.2. a 6.6.10.) permite verificar que os resíduos secos, os teores de cinzas e de matéria gorda são significativamente superiores nos requeijões tradicionais, em comparação com os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos. Tal facto não é surpreendente uma vez que, enquanto que os primeiros foram produzidos a partir de lactossoro inteiro, os segundos foram obtidos a partir de concentrados proteicos provenientes de lactossoro desnatado, no qual os teores de matéria gorda e sólidos foram reduzidos devido ao pré-tratamento efectuado, conforme se pode constatar na tabela 6.1.2.

Os teores de proteína bruta dos requeijões produzidos a partir dos diversos concentrados proteicos são superiores aos determinados nos requeijões tradicionais, uma vez que como as proteínas foram preferencialmente retidas pelas membranas de UF, os concentrados produzidos estão enriquecidos neste componente.

Em relação à lactose, observa-se que os teores deste constituinte nos requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são mais elevados do que os determinados nos requeijões tradicionais, possivelmente porque a retenção parcial pela membrana de ultrafiltração conduziu a um aumento da sua concentração no retentado.

No que diz respeito aos minerais analisados, verifica-se que os teores de cálcio são significativamente superiores nos requeijões tradicionais, o mesmo acontecendo com os teores de sódio, exceptuando neste último caso os requeijões fabricados a partir de concentrados com um FCV=4.0. Por outro lado, os teores de magnésio nos

requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são significativamente superiores aos existentes nos requeijões tradicionais, enquanto que os teores de potássio entre os dois tipos de requeijões não são significativamente diferentes, com excepção dos requeijões fabricados a partir de concentrados com um FCV=4.0, os quais possuem teores mais elevados de potássio. Este diferente comportamento dos minerais analisados pode ser devido ao facto dos metais cálcio e sódio, na forma de Ca^{2+} e Na^+ , participarem na formação do gel que dá origem ao requeijão, afectando quer a concentração limite de proteína para a formação do gel, quer a temperatura e o tempo de gelificação, conforme o descrito por autores como Cayot e Lorient (1998). Desta forma, como durante a obtenção dos concentrados proteicos por ultrafiltração, parte destes constituintes permeou através da membrana, a sua concentração no requeijão produzido é menor do que a determinada nos requeijões tradicionais.

Relativamente à comparação entre a composição físico-química dos requeijões fabricados a partir dos concentrados proteicos verifica-se que, de um modo geral, as concentrações de todos os parâmetros analisados nos requeijões E (com FCV = 4.0), à excepção da matéria gorda e da lactose, são significativamente mais elevadas do que as obtidas nos restantes requeijões. Este resultado é possivelmente uma consequência do aumento do factor de concentração em volume ter causado colmatção da membrana, conduzindo assim a uma maior retenção dos componentes que permeiam preferencialmente através da membrana nos concentrados.

Da análise dos intervalos de confiança de Tukey, há que realçar no entanto que existem alguns casos em que a decisão entre significância ou não das diferenças das médias dos parâmetros em comparação não é muito nítida, o que acontece quer quando o intervalo corta apenas ligeiramente a linha a tracejado ou está na situação de quase a intersectar, o que corresponde a valores de $p > 0.001$. Desta forma, a utilização de mais amostras teria permitido uma melhor clarificação destas situações.

Nas figuras 6.6.11. a 6.6.13. apresentam-se os intervalos de confiança de Tukey para a comparação entre as médias das características de textura apresentadas.

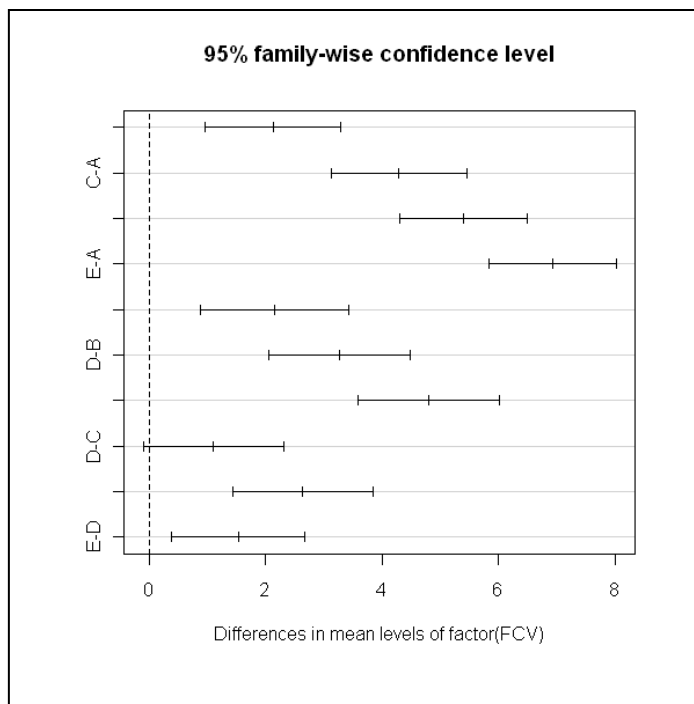


Figura 6.6.11.- Intervalos de confiança a 95% para as médias da dureza.

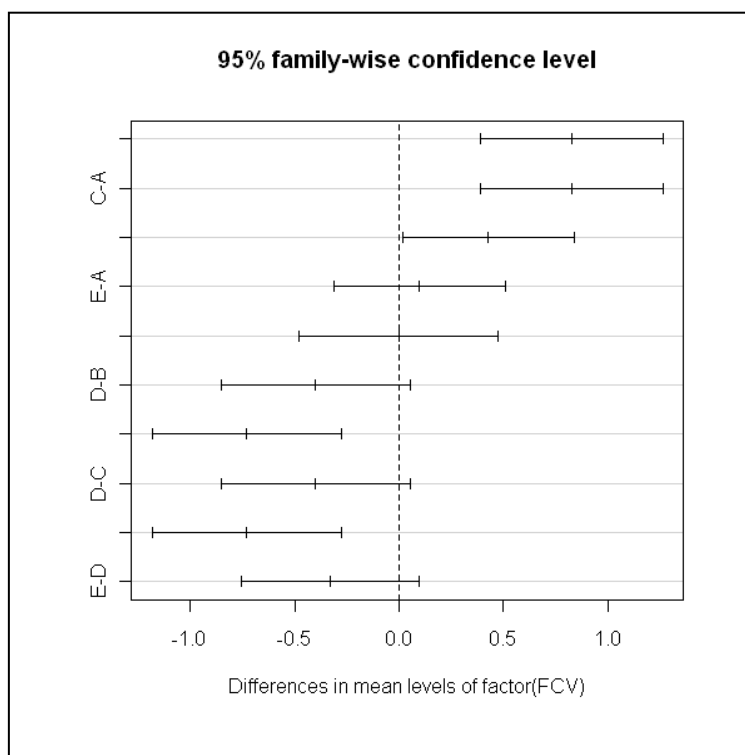


Figura 6.6.12. – Intervalos de confiança a 95% para as médias da adesividade.

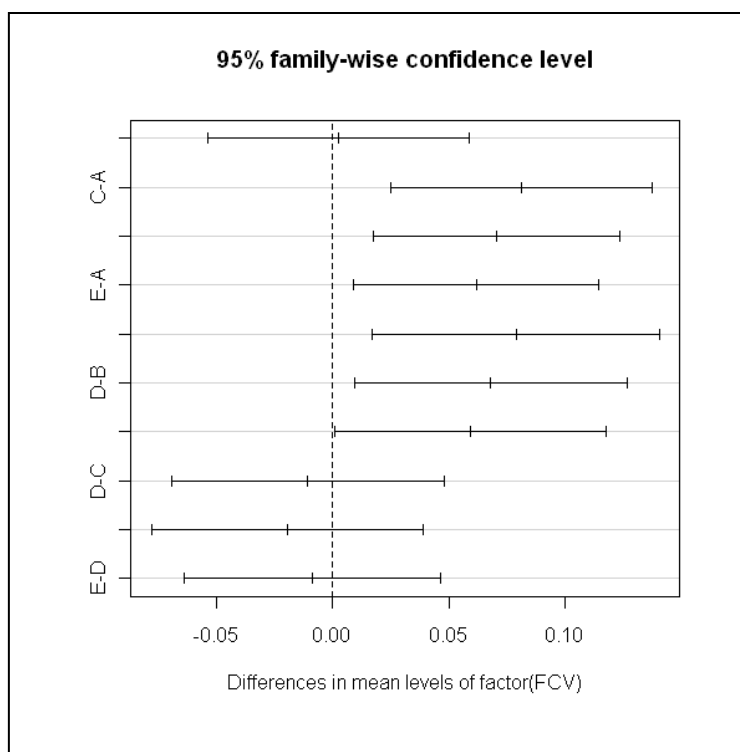


Figura 6.6.13. Intervalos de confiança a 95% para as médias da coesividade.

Na figura 6.6.11. pode observar-se que os requeijões tradicionais (A) são significativamente menos duros do que os requeijões fabricados a partir dos diversos concentrados proteicos (B, C; D e E), devido à maior concentração de proteína existente nestes últimos. Nos requeijões fabricados a partir dos diversos concentrados proteicos, pelo mesmo motivo, regista-se em geral um aumento da dureza com o FCV.

Quanto à adesividade (Figura 6.6.12.) verifica-se que os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são menos adesivos do que os requeijões tradicionais, com excepção do requeijão produzido a partir do concentrado proteico correspondente a um $FCV = 4.0$, o qual possui uma adesividade que não se distingue da dos requeijões tradicionais. Em contrapartida, os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são significativamente mais coesos do que os tradicionais, exceptuando o caso do requeijão produzido a partir do concentrado correspondente ao $FCV = 1.8$, cuja coesividade não se distingue da dos requeijões tradicionais.

Uma comparação entre os requeijões produzidos a partir dos vários concentrados proteicos permite constatar que os requeijões B e C (para $FCV=1.8$ e 2.0) e D e E não são significativamente diferentes entre si e que os requeijões B e C são os que possuem adesividades mais baixas.

Estes resultados permitem concluir que a dureza está relacionada com a concentração proteica, não tendo sido no entanto possível correlacionar as outras propriedades de textura avaliadas (adesividade e coesividade) com a concentração dos componentes físico-químicos analisados.

6.7. Nanofiltração dos permeados do lactossoro

A nanofiltração dos permeados do lactossoro foi também realizada em modo de recirculação total e em modo de concentração, à semelhança dos ensaios de ultrafiltração.

Nos ensaios em modo de recirculação total estudou-se a influência das variáveis operatórias pressão transmembranar e velocidade de circulação nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparente. Com base nos resultados obtidos, seleccionaram-se a membrana e as condições operatórias mais adequadas à separação pretendida.

Em modo de concentração analisou-se a influência do FCV nos fluxos de permeado e na composição dos concentrados e permeados obtidos. Em três dos ensaios de concentração realizados, investigou-se a influência da diafiltração na pureza dos concentrados de lactose obtidos.

6.7.1. Ensaios em modo de recirculação total : influência da pressão e da velocidade de circulação nos fluxos de permeado (membranas NFT50-1^ager. e NFT50-2^ager.)

Com base nos resultados experimentais que constam nas tabelas 4.5.1. e 4.5.2. e na tabela 4.2.2. , construíram-se as figuras 6.7.1. e 6.7.2. Na figura 6.7.1. representa-se a variação dos fluxos de permeado com a pressão transmembranar aplicada, obtidos a

uma velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} , para as duas membranas de nanofiltração ensaiadas (NFT50-1ª ger. e NFT50-2ª ger.). Apresentam-se também os fluxos de água pura obtidos com ambas as membranas, para comparação.

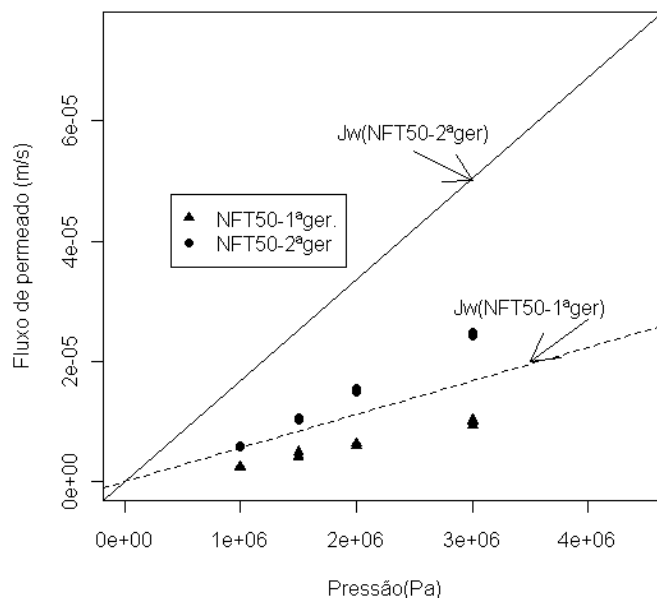


Figura 6.7.1. Fluxos de permeado em função da pressão transmembranar aplicada e fluxos de água pura (J_w), para as membranas NFT50-1ª ger. e NFT50-2ª ger., medidos nas seguintes condições experimentais: $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$.

Os fluxos de permeado crescem linearmente com a pressão transmembranar aplicada, no intervalo de pressões analisado e nas condições experimentais descritas, conforme o verificado após a aplicação do modelo linear aos conjuntos de pontos experimentais, fluxos e pressões, para as duas membranas. As equações das rectas de regressão obtidas, com indicação dos intervalos de confiança a 95% para as estimativas dos parâmetros, o coeficiente de correlação ρ e a significância do teste, p , são apresentados na tabela 6.7.1.

Os fluxos obtidos com as membranas NFT50-2ª ger. foram sempre superiores (cerca de duas vezes e meia) aos medidos com as membranas NFT50-1ª ger, o que é concordante com o facto da permeabilidade hidráulica das primeiras membranas ser também superior à das segundas (cerca do triplo), conforme pode ser verificado na tabela 6.2.2.

Tabela 6.7.1. – Relações lineares entre os fluxos de permeado da nanofiltração e as pressões transmembranares com indicação dos respectivos intervalos de confiança a 95% (n = 12) e p, para as membranas NFT50-1^a ger. e NFT50-2^a ger.

Membrana	Equação de regressão	ρ	p
NFT50-1 ^a ger.	$J = (3.692E-12 \pm 2.820E-13) \Delta P - 1.180E-6 \pm 5.684E-7$	0.994	5.23E-11
NFT50-2 ^a ger.	$J = (9.287E-12 \pm 2.225E-13) \Delta P - 3.395E-6 \pm 4.491E-7$	0.999	5.15E-13

Na figura 6.7.1. observa-se que os fluxos medidos durante a nanofiltração dos permeados da UF do lactossoro são sempre inferiores aos correspondentes fluxos de água pura, possivelmente porque a presença de sólidos solúveis (lactose, sais e compostos nitrogenados) contribui para a colmatção e polarização de concentração, para além da elevação da pressão osmótica do retentado.

Apesar dos fluxos de permeado obtidos com as membranas NFT50-2^a ger. serem superiores aos medidos com as membranas NFT50-1^a ger., o abaixamento dos fluxos de permeado em relação aos correspondentes fluxos de água pura é superior no caso das membranas NFT50-2^a ger, conforme se pode confirmar através do cálculo das razões J_v/J_w (tabela 6.7.2.).

Tabela 6.7.2. Fluxos médios de água pura (J_w), de permeado (J_v) e razões J_v/J_w em função da pressão, obtidos a $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$, com as membranas NFT50-1^ager. e NFT20-2^ager.

	Membrana					
	NFT50-1 ^a ger.			NFT50-2 ^a ger.		
	$\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$			$\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$		
$\Delta P \text{ (Pa)}$	$J_w \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	J_v/J_w	$J_w \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$J_v \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	J_v/J_w
10E+5	5.82E-6	2.47E-6	0.42	1.83E-5	5.94E-6	0.32
15E+5	8.40E-6	4.45E-6	0.53	2.52E-5	1.04E-5	0.41
20E+5	1.13E-5	6.14E-6	0.54	3.51E-5	1.52E-5	0.43
30E+5	2.21E-5	9.90E-6	0.45	6.60E-5	2.25E-5	0.34

Na tabela 6.7.2. verifica-se que as razões J_v/J_w são de facto inferiores no caso das membranas NFT50-2^ager., o que significa que a intensidade dos fenómenos resistivos à transferência de massa são superiores para estas membranas. Provavelmente, como a permeabilidade hidráulica destas membranas é cerca do triplo da permeabilidade das membranas NFT50-1^ager, a sua estrutura deverá ser mais aberta, tornando-as assim mais vulneráveis à colmatção.

Uma vez que para ambas as membranas as razões J_v/J_w são praticamente constantes com a pressão, isso significa que os fenómenos envolvidos na diminuição dos fluxos de permeado são independentes desta variável.

Analisou-se também a influência da velocidade de circulação nos fluxos de permeado da nanofiltração em ensaios realizados com as membranas NFT50-2^a ger., (resultados apresentados na tabela 4.5.2.) tendo-se verificado que os fluxos medidos foram muito próximos às duas velocidades estudadas, 0.94 m s^{-1} e 1.42 m s^{-1} .

6.7.2. Ensaio em modo de recirculação total : influência da pressão e da velocidade de circulação nos coeficientes de rejeição aparente a alguns componentes (membranas NFT50-1ª ger. e NFT50-2ª ger.)

Com base nos dados que constam nas tabelas 4.5.3. e 4.5.4. obtiveram-se as figuras 6.7.2. a 6.7.5. Nestas figuras não se apresentam as variações das rejeições aparentes à lactose e à carência química de oxigénio, pelo facto destas membranas serem totalmente retentivas em relação a estes componentes, independentemente da pressão utilizada, como se pode verificar por observação dos resultados da tabela 4.5.3.

Na figura 6.7.2. representa-se a variação dos coeficientes de rejeição aparente ao azoto total, aos sólidos totais (ST) e aos sais com a pressão transmembranar aplicada, à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, nos ensaios realizados com as membranas NFT50-1ª ger.

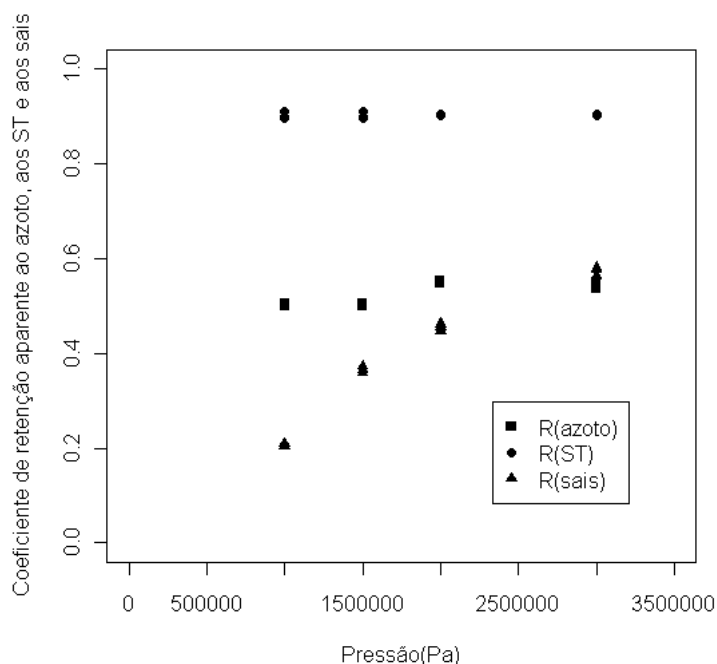


Figura 6.7.2. – Coeficientes de rejeição aparente ao azoto total, aos sólidos totais (ST) e aos sais em função da pressão transmembranar aplicada, em ensaios realizados com as membranas NFT50-1ª ger., nas condições operatórias: $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na figura 6.7.2. observa-se que as rejeições aparentes aos sólidos totais e ao azoto total são praticamente independentes da pressão, enquanto que as rejeições dos sais crescem proporcionalmente com esta variável. As rejeições aparentes médias aos sólidos totais e ao azoto total são cerca de 0.9 e 0.5, variando as rejeições dos sais entre aproximadamente 0.2 e 0.6 (tabela 5.5.3.). Desta forma, pode concluir-se que o aumento de pressão afecta principalmente a permeação dos sais através das membranas, podendo assim esta variável ser utilizada para controlar a permeação parcial dos sais.

Nas figuras 6.7.3. a 6.7.5. representam-se as rejeições aparentes ao azoto total, aos sólidos totais e aos sais em função da pressão transmembranar aplicada e a velocidade de circulação, determinados nos ensaios com as membranas NFT50-2^a ger.

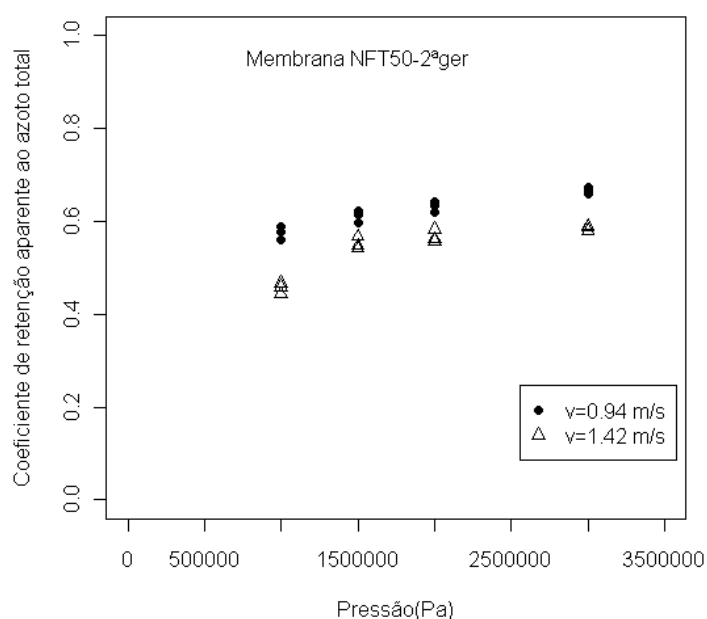


Figura 6.7.3.- Coeficientes de rejeição aparente ao azoto total em função da pressão e da velocidade de circulação, determinados nos ensaios com as membranas NFT50-2^a ger., a T = 25 °C.

Na figura 6.7.3. observa-se que as rejeições aparentes ao azoto total, para ambas as velocidades de circulação, crescem um pouco com a pressão (cerca de 10% e 33%, às velocidades de 0.94 m s⁻¹ e 1.42 m s⁻¹, respectivamente), sendo entre 10 a

15% superiores à velocidade de circulação mais baixa. Desta forma, a influência destas duas variáveis nas rejeições aparentes ao azoto total é pequena.

A variação das rejeições aparentes aos sólidos totais (ST) em função da pressão transmembranar e da velocidade de circulação está representada na figura 6.7.4.

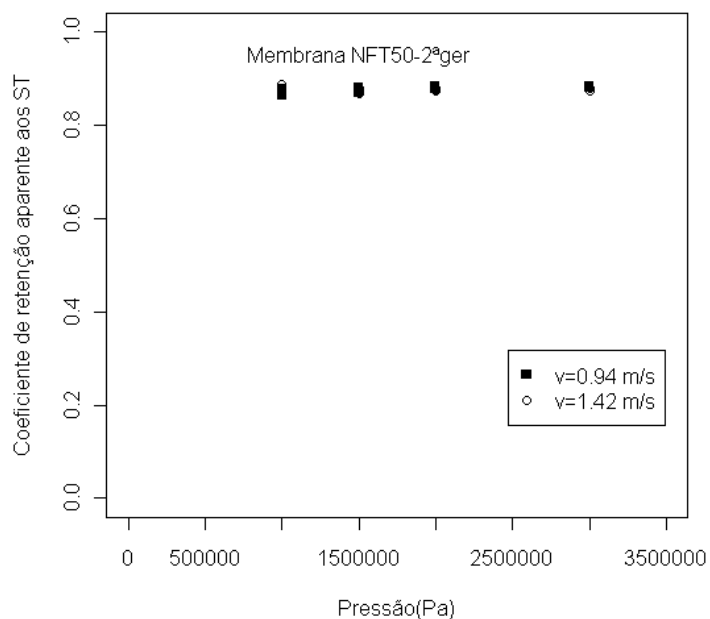


Figura 6.7.4. – Coeficientes de rejeição aparente aos sólidos totais em função da pressão transmembranar e da velocidade de circulação, para os ensaios realizados com as membranas NFT50-2ª ger.

As rejeições aparentes aos sólidos totais são independentes da pressão e da velocidade de circulação, nos intervalos de pressão e velocidades de circulação ensaiados. Em relação às rejeições aparentes aos sais, verifica-se que estas crescem linearmente com a pressão (Figura 6.7.5.), à semelhança do que acontecia com as membranas NFT50-1ª ger.

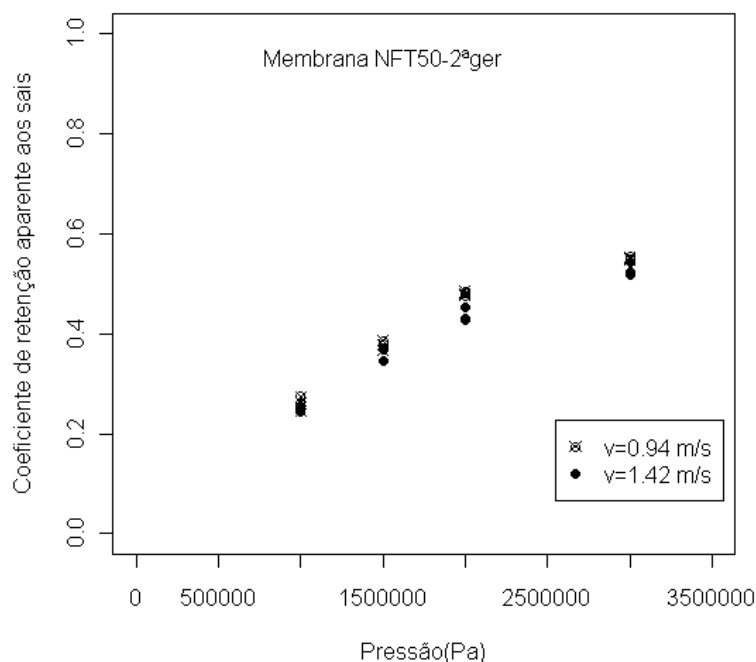


Figura 6.7.5. – Coeficientes de rejeição aparente aos sais em função da pressão transmembranar e da velocidade de circulação, para os ensaios realizados com as membranas NFT50-2ª ger.

Comparando as duas membranas em relação aos fluxos de permeado e rejeições aparentes aos componentes analisados salientam-se os aspectos seguintes:

- (i) embora as membranas NFT50-2ª geração sejam mais susceptíveis à colmatção, os fluxos de permeado obtidos com estas membranas são mais do dobro (cerca de 2.5 vezes superiores) dos medidos com as membranas NFT50-1ª geração.
- (ii) as rejeições aparentes aos parâmetros analisados (lactose, CQO, sólidos totais, azoto total e sais) foram semelhantes nas duas membranas.
- (iii) a variação da pressão transmembranar pode ser usada para controlar as rejeições aparentes aos sais, em ambas as membranas.

Uma vez que os fluxos de permeado obtidos foram superiores para as membranas NFT50-2ª ger. e que os coeficientes de rejeição aparente aos componentes

analisados foram semelhantes, seleccionaram-se aquelas membranas para a realização dos ensaios de concentração em NF.

6.7.3. Ensaios de concentração em NF

Os ensaios de concentração foram realizados à pressão transmembrana de 30×10^5 Pa (pressão à qual se obtiveram os maiores fluxos de permeado) e à velocidade de 1.42 m s^{-1} . O pH manteve-se constante em cerca de 6.0 e a temperatura a 25°C , de forma a evitar a precipitação de sais (principalmente fosfatos de cálcio), a qual é favorecida em condições de pH e temperatura elevados (Marshall e Daufin, 1995).

6.7.3.1. Influência do FCV nos fluxos de permeado e nos coeficientes de rejeição aparente a alguns componentes

Com base nos dados da tabela 4.5.5. representou-se graficamente a variação dos fluxos médios de permeado com o FCV, com indicação dos IC (95%) para os FCV's de 1.5; 1.75; 2.0 e 2.5 (figura 6.7.7.), aos quais se recolheram as amostras de concentrados e permeados para análise dos componentes: sólidos totais, lactose, azoto total (e proteína bruta), azoto não proteico, cinzas, sódio, potássio, cálcio e magnésio.

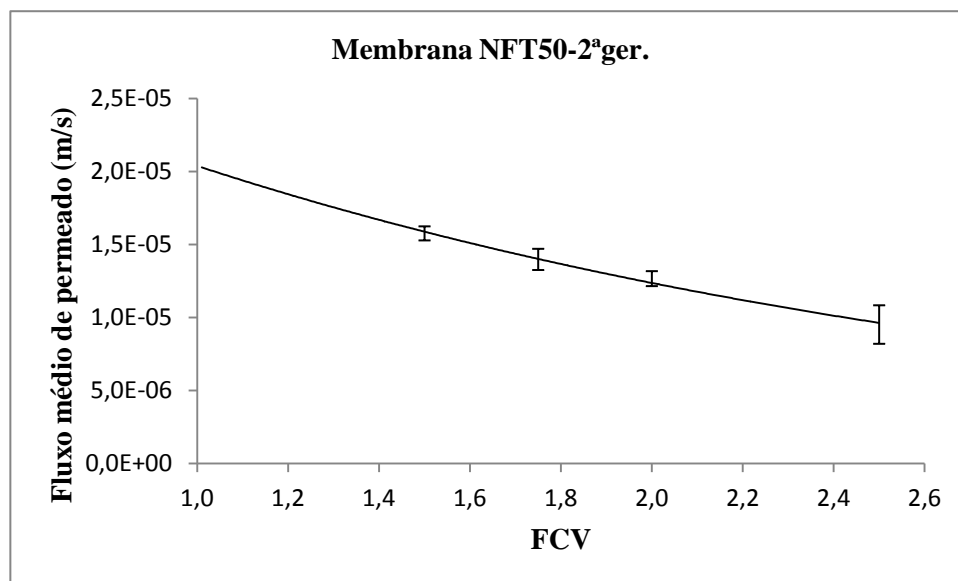


Figura 6.7.7.- Fluxo médio de permeado em função do factor de concentração em volume (FCV) durante a nanofiltração dos permeados do soro, realizada a $\Delta P = 30,0 \times 10^5$ Pa, $\langle v \rangle = 1,42 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$.

O fluxo de permeado diminuiu acentuadamente durante o processo de concentração, desde um valor inicial médio de cerca de $2,12 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ($76 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) a $9,52 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ ($34 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), fluxo medido ao FCV final de 2,5. Esta redução do fluxo pode ser devida à polarização por concentração, ao aumento da pressão osmótica e/ou à colmatação da membrana. Na secção 6.7.3. a intensidade destes fenómenos será avaliada por recurso ao modelo descrito pela equação [5.2.4.].

Com base nos resultados apresentados nas tabelas 4.5.7. a 4.5.14. calcularam-se os coeficientes de rejeição aparente aos vários componentes analisados, os quais são apresentados na tabela 6.7.3. Nesta tabela, diferenciam-se as rejeições aparentes relativas aos concentrados e permeados provenientes da alimentação A e da alimentação B, porque conforme se pode concluir a partir da análise destes dois permeados (tabela 6.5.3.), os permeados B (correspondentes à ultrafiltração realizada até ao FCV = 4,0) possuem teores de sólidos totais e de lactose significativamente mais elevados, enquanto que a concentração de cálcio é significativamente mais baixa. O teor mineral dos permeados B é também significativamente mais elevado do que o dos permeados A, conforme pode ser confirmado através do cálculo das cinzas nos dois permeados, através do balanço de massa: $[\text{cinzas}] = [\text{sólidos totais}] - [\text{lactose}] - [\text{proteína}]$ (Jeantet *et al.*, 2000), a partir do qual se obtiveram os seguintes resultados, $[\text{cinzas}]_A = 7,52 \text{ kg m}^{-3}$ e $[\text{cinzas}]_B = 8,99 \text{ kg m}^{-3}$.

Tabela 6.7.3. Coeficientes de rejeição aparente (R) aos componentes: sólidos totais (R_{ST}), lactose (R_{lac}), azoto total (R_N) (e proteína - R_{prot}), azoto não proteico (R_{NNP}), sódio (R_{Na}), potássio (R_K), cálcio (R_{Ca}) e magnésio (R_{Mg}), para os concentrados e permeados obtidos a partir das alimentações A e B.

	FCV							
	A				B			
R	1.50	1.75	2.00	2.50	1.50	1.75	2.00	2.50
R_{ST}	0.916	0.925	0.915	0.925	0.923	0.918	0.907	0.911
R_{lac}	0.996	1.000	0.999	0.986	0.972	0.958	0.960	0.964
R_N	0.772	0.795	0.778	0.726	0.768	0.757	0.773	0.797
R_{NNP}	0.718	0.748	0.764	0.721	0.799	0.817	0.788	0.810
R_{prot}	0.772	0.795	0.778	0.726	0.768	0.757	0.772	0.796
R_{Na}	0.296	0.441	0.450	0.480	0.577	0.521	0.529	0.565
R_K	0.312	0.339	0.235	0.181	0.561	0.622	0.598	0.649
R_{Ca}	0.934	0.948	0.953	0.971	0.789	0.762	0.726	0.617
R_{Mg}	0.968	0.959	0.972	0.992	0.781	0.918	0.864	0.883

Analisando os resultados da tabela 6.7.3. verifica-se que:

- (i) as rejeições aparentes aos sólidos totais são elevadas (em média superiores a 0.90), mantendo-se constantes com o FCV, para qualquer um dos conjuntos de amostras (A ou B);
- (ii) as rejeições aparentes ao azoto total são em média de 0.77, mantendo-se também invariantes com o FCV, para ambos os conjuntos de amostras;
- (iii) as rejeições aparentes aos compostos de azoto não proteico são em média de 0.77 (ou 0.80) para as amostras A (ou B) e mantêm-se também constantes com o FCV;
- (iv) as membranas rejeitam totalmente a lactose ($R = 1$) para ambas as amostras, ao longo do processo de concentração.

(v) As rejeições aos cátions bivalentes analisados (Ca^{2+} e Mg^{2+}) são sempre mais elevadas do que as rejeições aos cátions monovalentes (Na^+ e K^+), para ambos os conjuntos de amostras.

(vi) Nas amostras do tipo A, as rejeições aparentes ao Ca^{2+} e ao Mg^{2+} são muito elevadas (em média de 0.96) e constantes com o FCV. As rejeições aparentes ao Na^+ e ao K^+ variam com o FCV desde 0.3 a 0.5, no caso do sódio, e desde 0.3 a 0.2, no caso do potássio.

(vii) Nas amostras do tipo B as rejeições aparentes ao Ca^{2+} e ao Mg^{2+} são mais baixas do que no caso das amostras do tipo A e variam com o FCV, decrescendo desde 0.79 a 0.62 para o cálcio (diminuição de 22%) e aumentando desde 0.78 a 0.96 para o magnésio (crescimento de 26%). As rejeições aparentes ao Na^+ são em média de 0.55, mantendo-se constantes com o FCV; as rejeições aparentes ao K^+ variam desde cerca de 0.6 a 0.7, com o FCV.

Assim sendo pode concluir-se que a nanofiltração dos permeados do lactossoro realizada com as membranas de NFT50-2^a ger. possibilitou a recuperação total da lactose e de mais de 70% dos compostos de azoto presentes, independentemente do FCV, até ao factor de concentração estudado. Por outro lado, obteve-se um permeado final com um teor reduzido de matéria orgânica, o que contribui para a minimização do seu impacto ambiental.

O facto das membranas rejeitarem preferencialmente os cátions bivalentes, Ca^{2+} e Mg^{2+} , deve estar relacionado não só com o seu tamanho mas também com alterações de carga da membrana que se verificam na sua presença, conforme já referido em (Teixeira *et al.*, 2005). Uma vez que as membranas NFT50 (idênticas às usadas nos ensaios de nanofiltração desta tese) têm um ponto isoeléctrico de 4.2 ± 0.2 (Teixeira *et al.*, 2005) elas possuem uma carga negativa acima de $\text{pH} = 4.2$ o que favorece a formação de um complexo entre o ião Ca^{2+} e a membrana, devido a interações electrostáticas (Childress and Elimelech, 1996). Assim, a adsorção de Ca^{2+} sobre a superfície da membrana reduz a sua carga negativa, deslocando-se o seu ponto isoeléctrico desde 4.2 até 5-6 e originando uma carga positiva líquida para pH inferior a 5-6 (Teixeira *et al.*, 2005). Desta forma, as elevadas retenções do cálcio e magnésio observadas nas amostras podem ser uma consequência deste fenómeno. Para além disso,

há que ter em conta a presença dos aniões em solução, os quais podem afectar também as retenções dos catiões associados. Uma vez que os permeados do lactossoro contêm simultâneamente vários aniões, nomeadamente cloretos, fosfatos (tabelas 4.3.15, 4.3.17, 4.3.19. e 4.3.21.) e citratos (Walstra, 2001) é de esperar que devido à carga negativa da membrana a pH=6.0 (ao qual se realizou a nanofiltração) a repulsão destes aniões, de acordo com a exclusão de Donnan tenda a aumentar a retenção dos seus contra-íões (Ca^{2+} e Mg^{2+}), a fim de manter a electroneutralidade.

O crescimento do factor de concentração afectou sobretudo as rejeições dos iões monovalentes Na^+ e K^+ , as quais aumentaram ao longo do FCV, provavelmente devido à maior probabilidade de associações destes elementos com os aniões presentes, nomeadamente o Cl^- (Walstra, 2001), o que por efeito de tamanho provocou o aumento das retenções destes catiões com o FCV.

O comportamento observado com as amostras do tipo B, em relação às rejeições dos catiões bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} , as quais são menores do que as determinadas nas amostras do tipo A, pode ter que ver com o facto de nas amostras B a força iónica ser possivelmente mais elevada, dado que elas contêm um maior teor de cinzas e, como tal, o efeito de blindagem exercido pelos catiões bivalentes, responsável pela diminuição da carga negativa da membrana ser mais acentuado. De facto, autores como Teixeira *et al.* (2005) verificaram que as retenções dos sais diminuíam quando a concentração do electrólito aumentava, uma vez que a espessura da dupla camada formada nos poros da camada activa diminuía, resultando assim numa menor retenção dos sais. No caso do magnésio verificou-se que apesar das suas rejeições serem inferiores às obtidas nas amostras A, elas cresceram com o FCV, provavelmente neste caso devido a impedimentos estereoquímicos provenientes da hidratação do ião magnésio (Nyström *et al.*, 1995; Xu, 1999). Também as retenções dos catiões monovalentes Na^+ e K^+ foram mais elevadas nas amostras B, tendo-se mesmo registado um crescimento de cerca de 24% com o FCV para o K^+ , facto este que é provavelmente uma consequência de efeitos de hidratação dos iões ou da sua associação com outras espécies, o que provavelmente também por efeitos de tamanho contribuiu para aumentar a sua retenção.

6.7.3.2. Influência da diafiltração na pureza dos concentrados obtidos

Comparando as composições dos concentrados AC₄, antes e depois da diafiltração (tabela 4.5.15.) salienta-se que esta operação permitiu a passagem preferencial dos cátions monovalentes, Na⁺ e K⁺ para o permeado, tendo ocorrido um decréscimo nas suas concentrações nos retentados de cerca de 43% e 27%, respectivamente, enquanto que as concentrações dos restantes componentes nos retentados aumentaram, embora em menor proporção (cerca de 15% para os cátions bivalentes e uma percentagem inferior a 2% para os restantes componentes). O facto da diafiltração ter permitido o arrastamento dos cátions monovalentes para o permeado deve ter tido que ver possivelmente com o efeito de diluição, o qual fez com que a blindagem exercida pelos cátions bivalentes sobre a carga da membrana se tornasse menor, aumentando a proporção relativa de cálcio e magnésio e arrastando para o permeado os iões monovalentes. Desta forma, a repetição desta operação teria permitido uma maior remoção destes iões, contribuindo para a purificação dos concentrados obtidos.

Por outro lado, pode concluir-se que a diafiltração, nas condições experimentais utilizadas, não permite a remoção dos compostos azotados presentes nem dos cátions cálcio e magnésio. A produção de concentrados mais puros de lactose exigiria provavelmente um pré-tratamento da alimentação (permeado da ultrafiltração) que permitisse a separação prévia dos compostos azotados presentes, assim como dos cátions bivalentes.

6.7.3.3. Aplicação de modelos de transferência de massa para determinação da polarização por concentração e colmatação.

Adoptando um procedimento experimental idêntico ao descrito para as membranas de ultrafiltração determinaram-se as resistências devidas à colmatação das membranas NFT50-2ª ger., às velocidades de 0.94 m s⁻¹ e 1.42 m s⁻¹, as quais constam na tabela 6.7.4..

Tabela 6.7.4. Determinação da resistência devida à colmatação da membrana NFT50-2^ager. às velocidades de circulação de 0.94 m s⁻¹ e 1.42 m s⁻¹, obtida nas seguintes condições experimentais: $\Delta P = 2.0E+6$ Pa e $T = 25$ °C.

$\langle v \rangle$ (m s ⁻¹)	R_m (m ⁻¹)	J_w (m s ⁻¹)	J'_w (m s ⁻¹)	R_f (m ⁻¹)	$\overline{R_f} \pm IC(3; 95\%)$ (m ⁻¹)
0.94	6.64E13	3.51E-5	2.24E-5	3.76E13	3.78E13 \pm 9.84E12
		3.46E-5	2.29E-5	3.39E13	
		3.54E-5	2.19E-5	4.18E13	
1.42	6.64E13	3.48E-5	2.59E-5	2.56E13	2.50E13 \pm 8.85E12
		3.60E-5	2.62E-5	2.28E13	
		3.65E-5	2.51E-5	3.02E13	

A partir dos declives das rectas de regressão obtidas para as membranas NFT50-1^a ger. e NFT50-2^ager., as quais constam na tabela 6.7.1., determinou-se a resistência total, R_T , à permeação.

Uma vez que as resistências intrínsecas das membranas foram previamente determinadas (tabela 6.2.2.), assim como as resistências à colmatação, obteve-se então a resistência à polarização por concentração.

Na tabela 6.7.5. constam os resultados obtidos relativos às várias resistências consideradas.

Tabela 6.7.5.- Resistência total (R_T), resistência à polarização por concentração (R_{cp}) e resistência à colmatção (R_f), para as membranas NFT50-1^ager. ($R_m = 2.00E14 \text{ m}^{-1}$) e NFT50-2^ager. ($R_m = 6.64E13 \text{ m}^{-1}$), em função da velocidade de circulação.

Membrana	$\langle v \rangle \text{ (ms}^{-1}\text{)}$	$R_T \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_{cp} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_f \text{ (m}^{-1}\text{)}$
NFT50-1 ^a ger.	0.94	2.79E14	-	-
NFT50-2 ^a ger.	0.94	1.24E14	1.98E13	3.78E13
	1.43	1.12E14	2.06E13	2.50E13

Observando os resultados que constam na tabela 6.7.5. constata-se que a resistência total à permeação oferecida pelas membranas NFT50-1^ager. é cerca de 2.4 vezes superior à oferecida pelas membranas NFT50-2^a ger., devido principalmente ao facto da sua resistência intrínseca (R_m) ser aproximadamente 3 vezes superior à destas últimas. A resistência intrínseca das membranas NFT50-1^a ger. representa 72% da resistência total.

Em relação aos resultados obtidos com as membranas NFT50-2^a ger. verifica-se que o contributo da resistência intrínseca da membrana para a resistência total não é tão elevado, representando em média cerca de 53% desta última. Comparando as resistências à polarização por concentração com as resistências à colmatção, obtidas às duas velocidades de circulação ensaiadas, salienta-se o facto da resistência à colmatção à velocidade de 0.94 m s^{-1} ser cerca de 1.5 vezes superior à determinada à velocidade de 1.43 m s^{-1} , provavelmente porque o aumento da velocidade de circulação facilitou a remoção de partículas depositadas, diminuindo desta forma a resistência hidráulica da camada de colmatção.

Substituindo os valores das várias resistências na equação do modelo das resistências em série [5.2.1.] e introduzindo o valor da pressão osmótica do permeado do lactossoro a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($6.42E5 \text{ Pa}$), obtido por extrapolação do valor medido por Hiddink *et al.* (1980), calcularam-se os fluxos de permeado e compararam-se com os valores experimentais (figuras 6.7.8. a 6.7.10.).

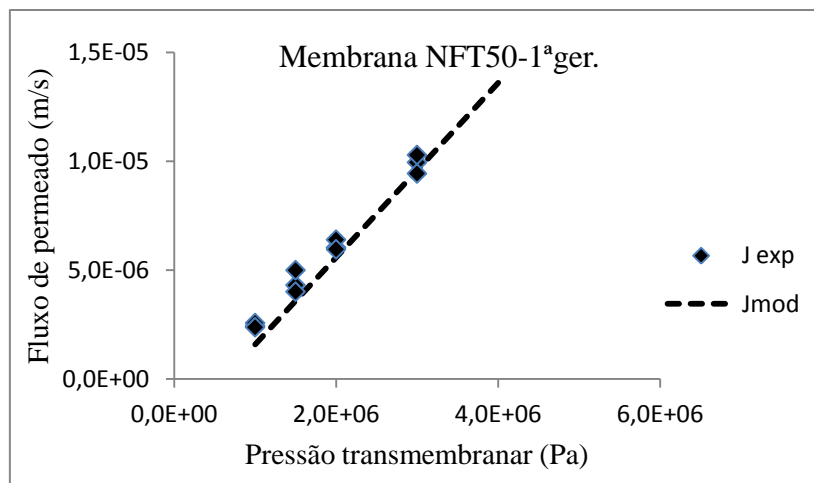


Figura 6.7.8.- Fluxos experimentais (J_{exp}) e fluxos calculados (J_{mod}), através da equação [3.2.1.] em função da pressão transmembranar, para a membrana NFT50-1ª ger., obtidos à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} e temperatura de 25°C .

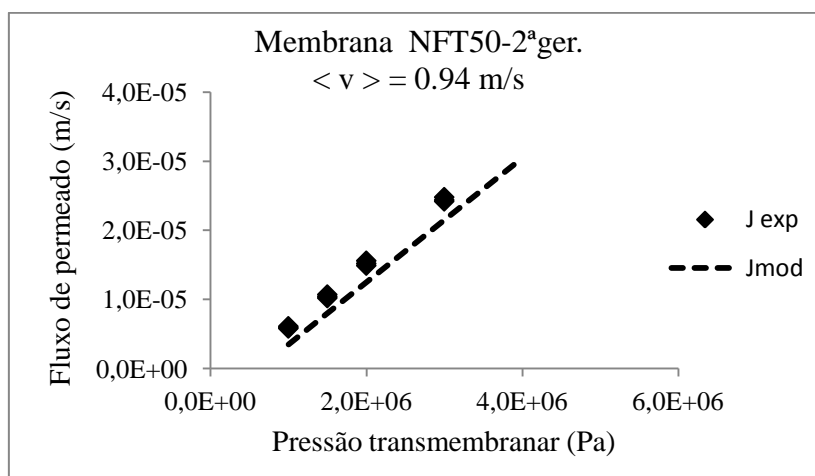


Figura 6.7.9.- Fluxos experimentais (J_{exp}) e fluxos calculados (J_{mod}), através da equação [3.2.1.] em função da pressão transmembranar, para a membrana NFT50-2ª ger., obtidos à velocidade de circulação de 0.94 m s^{-1} e temperatura de 25°C .

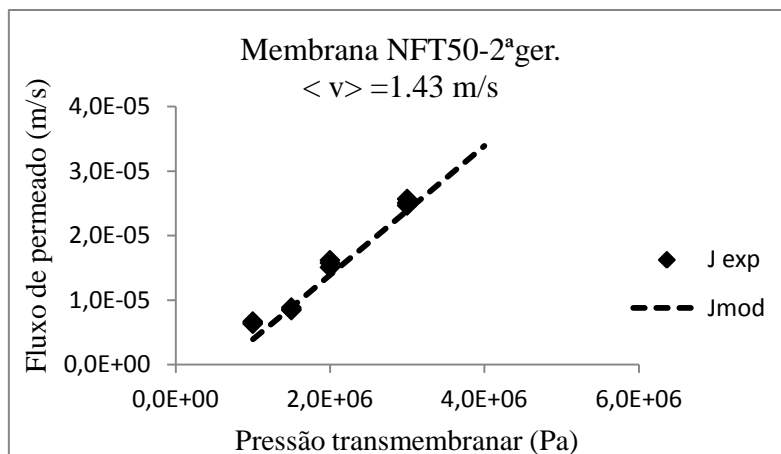


Figura 6.7.10.- Fluxos experimentais (J_{exp}) e fluxos calculados (J_{mod}), através da equação [3.2.1.] em função da pressão transmembrana, para a membrana NFT50-2ª ger., obtidos à velocidade de circulação de 1.43 m s^{-1} e temperatura de 25°C .

Analisando as figuras 6.7.8. a 6.7.10. pode concluir-se que existe um bom ajuste entre os valores experimentais e os calculados por recurso à equação [5.2.1.], a qual descreve bastante razoavelmente o comportamento observado.

Nos ensaios de concentração de nanofiltração, com base no conjunto de pontos experimentais (J , C_{sb}) obteve-se a recta de regressão expressa pela equação [6.7.1.] para a qual se indica também o respectivo coeficiente de correlação (ρ) e o nível de significância, p .

$$J = (5.1\text{E-}8 \pm 3.9\text{E-}9) C_{\text{sb}} + (2.5\text{E-}5 \pm 9.7\text{E-}7) \quad [6.7.1.]$$

$$\text{com } \rho = 0.985 \text{ e } p < 2.2\text{E-}16$$

Por analogia com a equação do modelo [5.2.4.], determinou-se a resistência total à permeação (R_T) através da ordenada na origem e o módulo de polarização por concentração médio (β) a partir do declive da recta. A partir do conhecimento da resistência total e da resistência intrínseca da membrana já previamente determinada ($R_m = 6.64\text{E}13 \text{ m}^{-1}$), obteve-se a soma das resistências médias à polarização por concentração e à colmatção. Estes resultados são apresentados na tabela 6.7.6.

Tabela 6.7.6.- Resistência total, módulo de polarização por concentração médio e soma das resistências médias à polarização por concentração e à colmatação das membranas NFT50-2^a ger, obtidas até um FCV = 2.5 e nas seguintes condições operatórias: $\Delta P = 30 \text{E}5 \text{ Pa}$; $\langle v \rangle = 1.43 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$R_T \text{ (m}^{-1}\text{)}$	β	$(R_{cp} + R_f) \text{ (m}^{-1}\text{)}$
1.12E14	2.02	4.56E13

O módulo de polarização por concentração médio obtido (2.02) indica-nos que a concentração de lactose na superfície da membrana é 2,02 vezes superior à existente no seio da solução.

A resistência total determinada (1.12E14) é idêntica à previamente obtida nos ensaios de recirculação total com as mesmas membranas e à mesma velocidade de circulação, conforme se pode constatar por comparação com os resultados expostos anteriormente (tabela 6.7.5).

Substituindo os valores da resistência total e do módulo de polarização por concentração médio na equação [5.2.4.], calcularam-se os fluxos de permeação (J_{mod}) e compararam-se com os valores experimentais medidos (figura 6.7.11.).

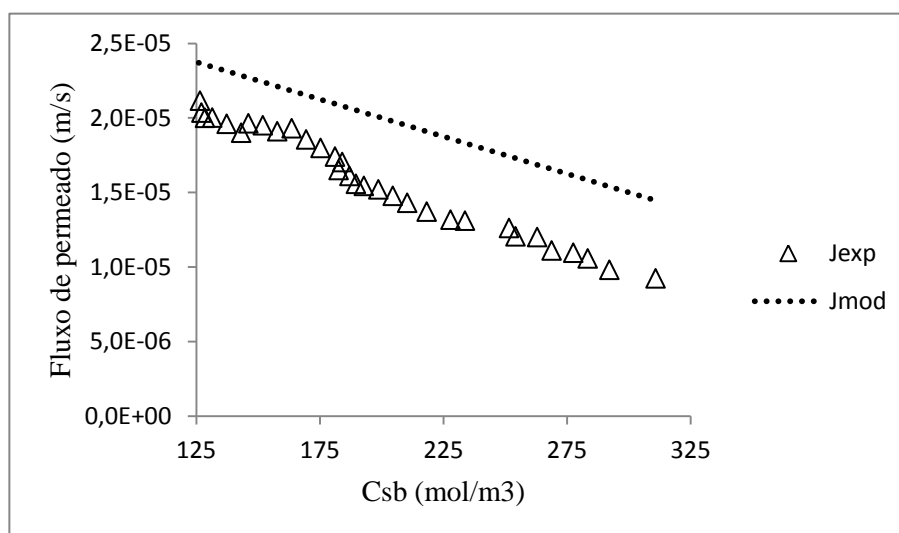


Figura 6.7.11.- Variação dos fluxos de permeado com a concentração de lactose no concentrado

Na figura 6.7.11. verifica-se que a evolução dos fluxos de permeado com o aumento da concentração de lactose é idêntica para os fluxos experimentais e os

calculados através da equação [5.2.4.], sendo no entanto os valores experimentais inferiores aos calculados e aumentando a diferença entre os dois conjuntos de pontos com o aumento da concentração de lactose. Assim, inicialmente (FCV=1) os fluxos experimentais são cerca de 90% dos calculados e no final (FCV=2.5) apenas 63%.daqueles. Este resultado poderá ser devido ao facto do crescimento da pressão osmótica ser mais elevado do que o previsto pela equação de van 'Hoff, a qual é apenas válida para soluções ideais muito diluídas, por não se ter considerado a contribuição dos sais, nomeadamente de sódio, potássio e cloreto, para a pressão osmótica total ou devido à formação de sais insolúveis. A medição experimental da pressão osmótica ao longo dos ensaios de NF teria permitido fazer uma avaliação mais correcta da influência deste factor no declínio dos fluxos de permeado.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Face aos objectivos propostos nesta tese, resultados experimentais obtidos e seu tratamento podem tirar-se várias conclusões.

Em termos de conclusões gerais pode dizer-se que foram feitos alguns progressos no que diz respeito a:

- (i) Selecção da membrana para a ultrafiltração do lactossoro desnatado - membrana ETNA10PP- a qual se revelou como a membrana de maior produtividade, simultaneamente com uma menor susceptibilidade à colmatção e uma taxa de recuperação dos fluxos à água pura mais elevada, nas condições operacionais utilizadas.
- (ii) Aplicação do modelo integrado de permeação às principais proteínas do lactossoro (β -lactoglobulina e α -lactalbumina), o qual permitiu detectar diferentes interacções proteína/ membrana em membranas com raios de poro médio distintos. A análise dos resultados obtidos permitiu concluir que as membranas GR61PP estão sujeitas a maiores interacções proteína-membrana, sendo as interacções α -lactalbumina/membrana superiores. A intensidade das interacções proteína/membrana não depende das variáveis operatórias pressão transmembrana e velocidade de circulação. A eficácia deste modelo para a detecção de interacções proteína/membrana, em membranas com raios de poro médio próximos, poderá eventualmente ser melhorada mediante a utilização de coeficientes de transferência de massa diferentes para essas membranas. Assim e à semelhança do trabalho efectuado por autores como Rosa e De Pinho (1994) sugere-se, como hipótese de trabalho futuro, a obtenção duma correlação experimental do tipo da correlação de Levêque, para o módulo de filtração usado nesta tese, que contabilize o efeito da permeabilidade da membrana.
- (iii) Aplicação directa dos concentrados proteicos para fabrico de um novo produto "requeijão de baixo teor de gordura", de acordo com o processo tradicional de produção e com rendimentos mais elevados.
- (iv) Optimização do processo de fraccionamento de lactossoro desnatado (pré-tratamento/ultrafiltração/nanofiltração), o qual permitiu a obtenção de concentrados proteicos de lactossoro com cerca de 48% (em percentagem de matéria seca) de proteína para um FCV de 4.0, a produção de concentrados de lactose com cerca de 84% de lactose (em percentagem de matéria seca) para um FCV de 2.5 e uma redução superior a

95% da matéria orgânica (expressa como carência química de oxigénio) no permeado final.

A seguir apresentam-se as conclusões mais significativas e as sugestões de trabalho futuro que cada assunto estudado proporcionou.

Relativamente às membranas de ultrafiltração ensaiadas concluiu-se que as membranas da série GR (GR81PP e GR61PP) não são adequadas para a ultrafiltração do lactossoro desnatado porque ficam irreversivelmente colmatadas após a realização dum único ensaio, recuperando apenas cerca de 50% dos fluxos de água pura, após a realização dum ciclo de limpeza e desinfecção completo, conforme o descrito no capítulo 4 desta tese. Todavia, é provável que o seu desempenho melhore bastante se a amostra inicial (lactossoro desnatado) for submetida a um pré-tratamento que minimize a acção dos principais colmatantes destas membranas.

O modelo de transferência de massa proposto para a descrição do comportamento experimental observado com as três membranas foi o modelo das resistências em série, no qual se consideraram como resistências adicionais à resistência intrínseca da membrana, as resistências à polarização por concentração e à colmatção. Embora se tenha tido também em conta o efeito da pressão osmótica, verificou-se que esta era desprezável nas condições dos ensaios, provavelmente porque a concentração do soluto preferencialmente retido (proteína) não era suficientemente elevada. O ajuste dos conjuntos de pares de pontos experimentais, fluxos de permeado e pressões transmembranares aplicadas, obtidos em condições de recirculação total, ao modelo das resistências em série foi bastante razoável. Os resultados obtidos relativamente às resistências à polarização por concentração permitiram concluir que estas só são importantes para as pressões transmembranares mais elevadas, em geral a partir de 4.0×10^5 Pa, sendo este comportamento semelhante para as três membranas de ultrafiltração analisadas. No que diz respeito à resistência à colmatção, verificou-se que esta foi menor no caso das membranas ETNA10PP, a todas as velocidades de circulação. Assim sendo, pode concluir-se que as interacções soluto-membrana são mais elevadas no caso das membranas da série GR, possivelmente porque sendo estas mais hidrofóbicas têm maior tendência para a adsorção proteica.

Nos ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total seleccionaram-se as condições operatórias: pressão transmembranar, velocidade de circulação e temperatura.

No que diz respeito à pressão transmembranar, pode concluir-se que a pressão de $2.0\text{E}+5$ Pa permitiu a obtenção de fluxos de permeado mais elevados, compatíveis com uma baixa colmatção da membrana. No entanto, seria interessante a realização de ensaios de ultrafiltração em modo de concentração a pressões inferiores (na região entre $1.0\text{E}+5$ Pa e $2.0\text{E}+5$ Pa), a fim de comparar as produtividades obtidas, em termos de fluxos de permeado e tempo necessário para atingir um determinado factor de concentração.

Relativamente à velocidade de circulação, pode concluir-se que não existem diferenças entre o comportamento observado às duas velocidades de circulação mais elevadas que foram testadas, 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , quer em termos de fluxos de permeado, de coeficientes de rejeição aparente aos principais componentes analisados (sólidos totais, proteína bruta e lactose), de resistência à polarização por concentração e de resistência à colmatção. Desta forma, optou-se por seleccionar a velocidade de 0.94 m s^{-1} para a realização dos ensaios de concentração, a qual tem a vantagem de facilitar experimentalmente o acerto simultâneo dos dois parâmetros, pressão e velocidade de circulação.

Os ensaios realizados a várias temperaturas com as membranas ETNA10PP permitiram concluir que à temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiveram os fluxos de permeado mais elevados, coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta elevados e idênticos aos obtidos às outras temperaturas ensaiadas e coeficientes de rejeição aparente à lactose menores. Muito embora, pelos motivos expostos, se tenha seleccionado esta temperatura para a realização dos ensaios de ultrafiltração em modo de concentração, como esta temperatura é a temperatura óptima para o desenvolvimento microbiano, recomenda-se que futuramente se realizem ensaios a temperaturas mais elevadas, possivelmente no intervalo de 30 a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os ensaios propostos deverão ser acompanhados de análises da superfície e interior das membranas, a fim de identificar os colmatantes envolvidos e poder melhorar a eficiência global do processo.

Nas condições operatórias utilizadas, foi possível produzir concentrados proteicos por ultrafiltração com uma concentração de proteína mais elevada do que a existente em concentrados proteicos de lactossoro bovino, para um mesmo factor de

concentração em volume. Este resultado realça o interesse da produção de concentrados proteicos a partir de lactossoro ovino para valorização. Em termos futuros, seria interessante analisar-se a influência da diafiltração na pureza dos concentrados proteicos produzidos, a fim de alargar o âmbito da sua utilização.

O rendimento da produção de requeijão a partir dos concentrados proteicos é directamente proporcional ao factor de concentração em volume utilizado, variando desde um mínimo de cerca de 7% (obtido nos requeijões controlo) até 38% (para os requeijões fabricados a partir de concentrados proteicos com FCV = 4.0).

Comparando a composição físico-química dos requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos com a dos requeijões tradicionais, através do teste estatístico das comparações múltiplas de Tukey, pode concluir-se que os primeiros possuem em geral, teores de proteína, lactose e magnésio mais elevados e menores resíduos secos, teores de matéria gorda muito mais baixos e menores teores de sódio e cálcio.

Procedendo de modo idêntico em relação às propriedades de textura analisadas, verificou-se que todos os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos apresentaram uma maior dureza, a qual é proporcional ao FCV. Em relação às características adesividade e coesividade observou-se um comportamento distinto. Assim, os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são menos adesivos do que os requeijões tradicionais, com excepção do requeijão produzido a partir do concentrado proteico correspondente a um FCV = 4.0, o qual possui uma adesividade que não se distingue da dos requeijões tradicionais. Em contrapartida, os requeijões produzidos a partir dos concentrados proteicos são significativamente mais coesos do que os tradicionais, exceptuando o caso do requeijão produzido a partir do concentrado correspondente ao FCV = 1.8, cuja coesividade não se distingue da dos requeijões tradicionais.

Uma vez que a aceitação dum produto alimentar está intimamente ligada à sua percepção sensorial sugere-se, como uma continuação deste trabalho e a fim de complementar os resultados obtidos, que se recorra a um painel de provadores devidamente preparados para avaliar a qualidade sensorial dos requeijões fabricados a partir dos concentrados proteicos. Outro aspecto importante seria analisar a existência de possíveis correlações entre as características físico-químicas, propriedades reológicas e sensoriais deste produto com finalidades de melhoramento. Uma possível

comercialização deste produto exigiria ainda necessariamente uma avaliação económica cuidada.

No que diz respeito aos ensaios de nanofiltração realizados em modo de recirculação total concluiu-se que as membranas NFT50-2^a ger. eram as mais adequadas, porque conduziram a fluxos de permeado que eram cerca do triplo dos obtidos com as membranas NFT50-1^a ger, com idêntica selectividade. Este resultado é uma consequência do facto destas últimas membranas serem muito mais densas, de tal forma que a sua resistência intrínseca é predominante na resistência total à permeação.

Uma vez que se verificou que a resistência à colmatção das membranas NFT50-2^a ger. diminui com o aumento da velocidade de circulação da alimentação, recomenda-se a utilização de velocidades de circulação mais elevadas, compatíveis com as recomendações do fabricante, de forma a poder eventualmente melhorar os fluxos de permeado e facilitar simultaneamente o seu processo de limpeza.

A analogia entre o comportamento observado experimentalmente em relação à variação dos fluxos de permeado com a pressão transmembranar aplicada com o modelo das resistências em série, no qual se considerou que, para além da resistência intrínseca da membrana ser constante, também as resistências à polarização por concentração, as resistências à colmatção e a pressão osmótica da alimentação (permeado da ultrafiltração) se mantiveram constantes com a pressão, para uma dada velocidade de circulação, permitiu um bom ajuste em ambos os casos (com as membranas NFT50-1^ager. e NFT50-2^ager.).

Nos ensaios de nanofiltração realizados em modo de concentração observou-se uma decréscimo dos fluxos de permeado com o FCV de cerca de 50% até ao FCV = 2.5 (factor de concentração mais elevado que foi analisado).

A comparação dos resultados experimentais, fluxos de permeado e concentrações de lactose no retentado, com a equação do modelo das resistências em série, para uma pressão transmembranar aplicada constante e igual a 30E+5 Pa, no qual se considerou para além da resistência total ($R_T = R_m + R_{cp} + R_f$) a variação da pressão osmótica do retentado ao longo do ensaio, calculada com base na concentração de lactose e utilizando a equação de van't Hoff, permitiu observar alguma discrepância entre os resultados experimentais e o modelo. Esta diferença poderá ser devida a vários

factores, como por exemplo a uma baixa estimativa da pressão osmótica do retentado proporcionada pelo seu cálculo através duma equação válida apenas em soluções muito diluídas, ao facto de não se ter considerado a contribuição dos iões Na^+ , Cl^- e K^+ para a pressão osmótica total ou ainda à formação de sais insolúveis, facilitada pelo aumento da concentração, cujo efeito não foi incluído no modelo.

Em termos futuros, a fim dum possível melhoramento da eficiência deste processo sugere-se que:

(i) seja efectuado um pré-tratamento prévio à alimentação que reduza a concentração de sais, os quais não só contribuem para a existência de pressões osmóticas elevadas, como também podem colmatar a membrana, por adsorção ou formação de precipitados;

(ii) se realizem ensaios a temperaturas mais elevadas mas inferiores a 45°C (limite de estabilidade térmica para estas membranas), uma vez que o aumento de temperatura diminui a viscosidade do permeado e, por outro lado, permite um melhor controlo de possíveis crescimentos microbianos.

Os ensaios de nanofiltração realizados em modo de concentração permitiram a recuperação total da lactose e mais de 70% de compostos de azoto, produzindo um permeado com um baixo teor de matéria orgânica. Em base seca, a concentração de lactose nos concentrados obtidos é superior a 80%. Em relação aos minerais, obtiveram-se rejeições aparentes elevadas ao cálcio e magnésio (superiores a 80% em média), enquanto que as rejeições aparentes aos iões monovalentes foi bastante menor (em média cerca de 50%), o que significa que no permeado final a concentração destes últimos pode ainda ser considerável, pelo que a sua posterior utilização deverá ter em conta este aspecto.

A diafiltração dos concentrados finais (obtidos para um $\text{FCV} = 2.5$) proporcionou a passagem dos iões monovalentes para o permeado, reduzindo a sua concentração no retentado, de 43% no caso do sódio e 27% no caso do potássio, permitindo assim a purificação dos concentrados de lactose produzidos.

Uma vez que juntamente com a lactose fica retida uma importante fracção de compostos azotados que poderão ser de origem proteica, como por exemplo péptidos hidrolisados da k-caseína, ou não proteica, como aminoácidos livres, ureia, creatina e

creatinina, seria interessante futuramente caracterizar quer a fracção azotada presente no retentado, quer a que passou para o permeado, tendo em vista a sua valorização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aimar, P., le Gaet, Y., Daufin, G., Michel, F. & Gesan, G. (1994). Whey microfiltration performance: influence of protein concentration by ultrafiltration and of physicochemical pre-treatment. *Lait* **(74)** 65-77.
- Afonso, M. D., Pinho, M. N. (1998). Mass transfer modeling for salt transport in amphoteric nanofiltration membranes. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research* **37** (10) 4118-4127
- Afonso, M. D., Pinho, M. N. (2000). Transport of MgSO_4 , MgCl_2 , and Na_2SO_4 across an amphoteric nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science* **(179)** 137-154.
- Agashichev, S. P. (1998). Modelling concentration polarization phenomena for membrane channel with cylindrical geometry in an ultrafiltration process. *Desalination* **119**, 159-168.
- Alkhatim H. S., Alcaina M. I., Soriano E., Iborra M. I., Lora J., Arnal J. (1998). Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. *Desalination* **119**, 177-184.
- Alais, C. (1985). Ciencia de la leche. Principios de técnica lechera. 4ª ed. Editorial Reverté, S.A.
- Alexandrescu, A. T., Evans, P.A., Pitkeathly, M., Baum, J., Dobson, C. M. (1993). Structure and dynamics of the acid-denatured molten globule state of α - lactalbumine: a two-dimensional NMR study. *Biochem*, **32**, 1707-1718.
- APHA (1985). "Standard methods for the examination of water and wastewater", 16th edition, Washington, D.C.
- AOAC Official Methods of Analysis (1990). Ash of cheese., pp 842.
- AOAC Official Methods of Analysis (1990), "Solids (Total) in milk, IDF-ISO-AOAC method I", pp 807.
- Apenten, R. K. O., Galani, D. (2000). Protein stability function relations: native β - lactoglobulin sulfhydryl-disulphide exchange with PDS. *J. Sci. Food Agric* **(80)** 447-452.
- Assenat, L. (1985). Le lait de brebis: composition et propriétés. In "Laits et Produits Laitiers: vache, brebis, chèvre" (Luquet, F. M. ed.) Technique et Documentation Lavoisier, Paris, France.
- Atra R., Vatai G., Bekassy-Molnar E., Balint A. (2005). Investigation of ultra-nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *J. Food Eng.*, **67**, 325-332.
- Avlonitis, S., Hanbury, W. T., Boudinar, M.B (1993). *Desalination* **(89)**, 227.
- Azuaga AI, Galisteo ML, Mayorga OL, Cortijo M, Mateo PL (1992). Heat and cold denaturation of β -lactoglobulina B. *FEBS letters*, **309**: 258-260.
- Bacchin P., Aimar P., Sanchez V. (1995), Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.*, **41** (2), 368-376.

- Bacchin P., Aimar P., Field, R. W. (2006). Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science* **281**, 42-69.
- Bader, M. S. H., Veenstra, J. N. (1996). Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions. *Journal of Membrane Science* **114**, 139-148.
- Baklouti, S., Aimar, P., Sanchez, V. (1984). Adsorption et transfert de matière en ultrafiltration. *Lait* (**64**) 206-216.
- Bandini, S., Vezzani, D. (2003). Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization. *Chem. Eng. Sci.* (**58**) 3303.
- Beaton, N. C. (1980). In "Ultrafiltration membranes and applications" (A. R. Cooper ed.). *Polym. Sci. Techn.* **13**, 373.
- Bellona, C., Jorg, E.D., Xu, P., Amy G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Wat. Res.* (**38**). 2795-2809.
- Ben Boudinar, M., Hanbury, W. T., Avlonitis (1992). Numerical Simulation and optimisation of spiral-wound modules. *Desalination* **86**,:273-290.
- Berliner, L. J., Kaptein, R., Koga, K., Musi, G. (1990). NMR studies of the structure and environment of the milk protein α -lactalbumin. *Basic life science*, **56**, 231-253.
- Bernal, V., Jelen, P. (1985). Thermal stability of whey proteins. A calorimetric study. *Journal of Dairy Science*, **68**, 2847-2852.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (1960). Transport Phenomena. John Wiley & Sons, New York, pp. 656.
- Blatt, W., Dravid, A., Michaels, A. S., Nelsen, L. (1970). Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences and control techniques. *Membrane Science and Technology* (J. E. Flinn, ed.). Plenum Press, New York-London, 47-97.
- Bolton G., LaCasse D., Kuriyel R. (2006a). Combined models of membrane fouling: development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. *J. Membr. Sci.* (**277**) 75-84.
- Bolton, G. R., Boesch, A. W., Lazzara, M., J. (2006b). The effects of flow rate on membrane capacity: development and application of adsorptive membrane fouling models. *J. Membr. Sci.* (**279**) 625-634.
- Bottomley, R. C., Evans, T. A., Parkinson, C. J. (1990). In "Food gels" (Harris ed), 435-466. Elsevier Science Publishing co, New York.
- Boumba V. A., Voutsinas L. P., Philippopoulos C. D. (2001). Composition and nutritional value of commercial dried whey products from Feta cheese manufacture. *International Journal of Dairy Technology*, **54** (**4**), 141-145.
- Bourne M. C. (2002). Food texture and viscosity: concept and measurement, 2nd Ed., Academic Press, New York.
- Bowen, W. R., Hughes, D.T. (1990). Properties of microfiltration membranes. Part 2. Adsorption of bovine serum albumin at aluminium oxide membranes. *Journal of Membrane Science* (**51**).189-200.
- Bowen W. R., Calvo J. J., Hernandez A (1995). Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *J. Membr. Sci.* (**101**) 153.

- Bowen, W. R., Mukhtar, H. (1996). Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes. *Ibid* (112) 263-274.
- Bowen, W. R., Mohammad, A. W., Hilal, N. (1997). Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes—use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*. **126**, 91.
- Bowen, W. R., Mohammad, A. W. (1998). Diafiltration by nanofiltration: prediction and optimization. *AIChE J.* **44** (8) 1799.
- Bowen, W. R.; Filippov, A. N.; Sharif, A. O.; Starov, V. M. (1999). A model of the interaction between a charged particle and a pore in a charged membrane surface. *Adv. Colloid Interface Sci.* (81) 35–72.
- Bowen, W. R., Welfoot, J. (2002). Predictive modelling of nanofiltration: membrane specification and process optimization. *Desalination* (147) 3303.
- Bowen, W. R., Cassey, B., Jones, P., Oatley, D. L. (2004). Modelling the performance of membrane nanofiltration – application to an industrially relevant separation. *J. Membr. Sci.* (242) 211-220.
- Brink, L. E. S., Elbers, S. J. G., Robbertson, R., Both, P. (1993). The anti-fouling action of polymers preadsorbed on ultrafiltration and microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **76** (2-3), 281-291.
- Bungay, P. M., Brenner, H. (1973), *Int. J. Multiph. Flow* (1) 25.
- Butylina, S., Luque, S., Nyström, M. (2006). Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration (2006). *Journal of Membrane Science* **280**, 418-426.
- Cabassud, C., Laborie, S., Durand-Bourlier, L., Laine, J. M. (2001). Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters. *Journal of Membrane Science*. (181) 57–69.
- Caric', D. M., Milanovic', D. S., Krstic', M. D., Tekic', N. M. (2000). Fouling of inorganic membranes by adsorption of whey proteins. *J. Membr. Sci.* (165) 83-88.
- Casper, J. L., Wendorff, W. L., Thomas, D. L. (1999). Functional properties of whey protein concentrates from caprine and ovine specialty cheese wheys. *Journal of Dairy Science* **82**, 265-271.
- Cayot, P., Lorient, D. (1998). Structures et technofonctions des protéines du lait. Arilait Recherches. Technique & Documentation, Paris.
- Chan, R., Chen, V. (2001). The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant flux membrane filtration. *Journal of Membrane Science* (185) 177-192.
- Chan R., Chen V., Bucknall, M. P. (2002). Ultrafiltration of protein mixtures: measurement of apparent critical flux, rejection performance, and identification of protein deposition. *Desalination* **146**, 83-90.
- Chaplin, L. C., Lyster, R. L. (1986). Irreversible heat denaturation of bovine α - lactalbumina. *Journal of Dairy Research*, **53**, 249-258.
- Chen, V., Fane, A. G., Fell, C. J:D. (1992). The use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes: their effects and optimization. *Journal of Membrane Science* (67) 249-261.

- Cherkasov, A. N., Tsareva, S. V., Polotsky, A. E. (1995). Selective properties of ultrafiltration membranes from the standpoint of concentration polarization and adsorption phenomena. *Journal of Membrane Science* **(104)** 157-164.
- Cheryan, M. & Merin, U. (1981), The effect of protein-mineral-membrane interactions on the fouling of ultrafiltration membranes. In " Fouling and Cleaning in Food Processing" (B. Hallström, D. B. Lund & C. Trägårdh eds.). Lund University Press, Lund, pp. 204-214.
- Cheryan M. (1998). "Ultrafiltration and microfiltration handbook", 2nd Edition. CRC Press, United States of America.
- Childress, A. E., Elimelech, M. (1996). Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* **(119)** 253-268.
- Clare, D.A., Swaisgood, H. E. (2000). Bioactive milk peptides: a prospectus. *Journal of Dairy Science* **83**, 1187.
- Closs, B. (1990). Influence de la structure sur les propriétés de surface des protéines du lactosérum. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- Costa da, M. J., Fane, A. G., Fell, C. J. D., and Franken, A. C. M. (1991), Optimal channel spacer design for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. **(62)**: 275-291.
- Cuartas-Uribe, B., Vincent-Vela, M. C., Alvarez-Blanco, S., Alcaina-Miranda, M. I., Soriano-Costa, E. (2007). Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem-Spiegler and Donnan steric partitioning models. *Separation and Purification Technology* **56 (1)** 38-46.
- Dal-Cin, M. M., McLellan, F., Striez, C. N., Tam, C. M., Tweddle, T. A., Kumar, A. (1996). Membrane performance with a pulp mill effluent: relative contributions of fouling mechanisms, *Journal of Membrane Science* **120**, 273-285.
- Dalgleish, D. G. (1990). Denaturation and aggregation of serum proteins and caseins in heated milk. *J. Agric. Food Chem.* **(38)** 1995-1999.
- Daufin, G., Michel, F., Merin, U. (1992). Ultrafiltration of defatted whey: influence of some physicochemical characteristics. *Aust. J. Dairy Technol.* **(47)** 7-13.
- Daufin, G., Michel, F., Labbé, J.-P., Quémerais, A., Grangeon, A. (1993). Ultrafiltration of defatted whey: improving performance by limiting membrane fouling. *J. Dairy Res.* **(60)** 79-88.
- Daufin, G., Merin, U. (1995). Fouling of inorganic membranes in filtration processes of dairy products, In: "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes". International Dairy Federation, Special Issue 9504, 53-70.
- Daufin G., René F., Aimar P. (1998). " Les separations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Paris.
- De Wit, J. N. (1981). Structure and functional behaviour of whey proteins. *Neth. Milk Dairy J.* **(35)** 47-64.
- Dechadilok, P., Deen, W. M. (2006). Hindrance factors for diffusion and convection in pores. *Ind. Eng. Chem. Res.* **(45)** 6953.

- Deen, W. M.(1987). Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores. *AIChE J* **33** (9) 1409-1424.
- Denisov, G. A. (1994). Theory of concentration polarization in cross-flow ultrafiltration: gel-layer model and osmotic-pressure model. *Journal of Membrane Science* **91**, 173-187.
- Díaz, O., Pereira, C. D., Cobos, A. (2004). Functional properties of ovine whey protein concentrates by membrane technology after clarification of cheese manufacture by-products. *Food Hydrocolloids* **18**, 601-610.
- Díaz, O., Pereira, C.D., Cobos, A. (2006). Rheological properties and microstructure of heat-induced gels of ovine whey protein concentrates obtained from clarified cheese whey. *Milchwissenschaft* **61**, 193-196.
- Duclos-Orsello, C., Li, W., Ho, C.-C. (2006). A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* (280) 856-866.
- Dumay (1988). Denaturation thermique de la β -lactoglobuline et les propriétés gélifiantes des concentrés protéiques de lactosérum. In Lorient, D., Colas, B., Le Meste, M. Cahiers de l'ENSBANA, **6**, 67-87. Lavoisier, Tec Doc, Paris.
- Dumay, E., Cheftel, J. C. (1989). Chauffage d'un concentré protéique de β -lactoglobuline en milieu faiblement alcalin. Effect sur la solubilité et le comportement chromatographique de la β -lactoglobuline et de l' α -lactalbumine. *Sciences des aliments* **9**, 561-582.
- Eckner, K. F. & Zottola, E. A. (1993). Effects of temperature and pH during membrane concentration of skim milk efficiency. *Milchwissenschaft* (48) 187-191.
- Elimelech, M., Bhattacharjee, S. (1998). *J. Membr. Sci.* (145) 223.
- Elliot, D. C., Wend, C. F., Alnajjar, M. S. (2001). Lactose processing technology-creating new utilization opportunities. In "Proceedings of the 38th Annual Marschall Cheese Seminar" (Proceedings compiled by the California Dairy Research Foundation), pp 1-8.
- Espinasse, B., Bacchin, P. Aimar, P. (2002). On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination* (146) 91-96.
- Fane, A. G., Fell, C. J. D., Suki, A. (1983). The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solution with retentive membranes. *Journal of Membrane Science* (16) 195-210.
- Fauquant, J., Vieco, E., Brulé, G. & Maubois, J.-L. (1985). Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matière grasse résiduelle. *Lait* **65** (1) 1-20.
- Fernandez J., Vega A., Coca J., Allan G. G. (2002). Sugar-cellulose composites VI. Economic evaluation of lactose production from cheese whey for use in paper. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **82** (10), 1224-1231.
- Field, R. W., Wu, D.; Howell, J. A. Gupta, B. B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science* (100) 259-272.
- Garem A., Jeantet, R. (1995). Fouling occurring in nanofiltration of dairy products. In "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (International Dairy Federation ed.) Special issue 9504, pp 71-79.

- Gekas, V., Hallström, B. (1987). Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow - critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations. *Journal of Membrane Science*. **(30)** 153-170.
- Geraldes, V., Semião, V., Pinho, M. (1998). Nanofiltration mass transfer at the entrance region of a slit laminar flow. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37 (12)** 4792-4800.
- Geraldes, V., Semião, V., Pinho, M. N. (2002). Flow management in nanofiltration spiral wound modules with ladder-type spacers. *Journal of Membrane Science* **203**, 87-102.
- Geraldes, V., Afonso, M. D. (2006). Generalized mass-transfer correction factor for nanofiltration and reverse osmosis. *AIChE J.* **52 (10)** 3353.
- Geraldes, V., Afonso, M. D. (2007). Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions. *Journal of Membrane Science*. **(300)** 20-27.
- Geraldes, V., Alves, A. M. (2008). Computer program for simulation of mass transport in nanofiltration membranes **(321)** 172-182.
- Gésan G., Daufin G., Merin U., Labbé J. – P., Quémerais A. (1993). Fouling during constant flux crossflow microfiltration of pretreated whey. Influence of transmembrane pressure gradient. *Journal of Membrane Science* **(80)** 131-145.
- Gesan-Guizieu, G., Boyaval, E., Daufin, G. (1999a). Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *Journal of Membrane Science*. **(158)** 211–222.
- Gesan-Guizieu, G., Daufin, G., Boyaval, E., Le Berre, O. (1999b). Wall shear stress: effective parameter for the characterisation of the cross-flow transport in turbulent regime during skimmed milk microfiltration. *Lait* **(79)** 347–354.
- Gesan-Guizieu, G., Daufin, G., Boyaval, E. (2000). Critical stability conditions in skimmed milk crossflow microfiltration: impact on operating modes. *Lait* **(80)** 129–138.
- Gésan-Guizieu, G., Wakeman, R. J., Daufin, G. (2002). Stability of latex crossflow filtration: cake properties and critical conditions of deposition. *Chemical Engineering Journal* **(85)** 27-34.
- Goosen, M. F. A., Sablani, S. S. Al-Hinai, H., Al-Obeidani, S., Al-Belushi, R., Jackson, D. (2004). Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review. *Sep. Sci. Technol.* **39 (10)** 2261-2297.
- Goudédranche, H., Maubois, J. L., Ducruet, P. & Mahaut, M. (1980). Utilization of the new mineral UF membranes for making semi-hard cheeses. *Desalination* **35**, 243-258.
- Grace, H. P. (1956). Structure and performance of filter media. II Performance of filter media in liquid service. *AIChE J.* **Sept.**, 316-336.
- Grandison, A.S., Youravong, W., Lewis, M. J. (2000). Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk. *Lait* **(80)** 165–174.
- Gonçalves, M. L. (1983). *Análise de soluções*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

- Gregory, A. G. (1987). Desalination of sweet type whey salt dripping for whey solids recovery. *Int. Dairy Fed. Bull.* **212**, 38-49.
- Grinberg VYa, Grinberg NV, Bikbov TM, Bronich TK, Mashkevich A Ya (1992). Thermotropic gelation of food proteins. *Food hydrocoll* (6): 69-96.
- Gupta, S. K. (1992). Design and analysis of reverse osmosis systems using three parameter models for transport across the membrane. *Desalination* **85**, 283-296.
- Guu, Y. K., Zall, R. R. (2006). Nanofiltration concentration effect on the efficacy of lactose crystallization. *Journal of Food Science*, **57**(3), 735-739.
- Hagmeyer, G., Gimbel, R. (1999), Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements. *Separ. Purif. Technol.* (15) 19-30.
- Hambraeus L. (1984). Importance of milk proteins in human nutrition: physiological aspects. In: Galesloot T. E. & Tinbergen B. J. *Milk Proteins*. Pudoc Wageningen, 84, 63-79.
- Hanemaaijer, J. H., Robbertsen, T., van den Boomgaard, Th., Olieman, C., Both, P. Schmidt, D. G. (1988). Characterization of clean and fouled ultrafiltration membranes. *Desalination* (68) 93-108.
- Hanemaaijer, J. H., Robbertsen, T., Van den Boomgaard, Th., Gunnink, J. W. (1989). The role of protein adsorption and salt precipitation. *Journal of Membrane Science*. (40) 199-217.
- Hiddink, J., de Boer, R. & Nooy, P. F. C. (1980). Reverse osmosis of dairy liquids. *Journal of Dairy Science* **63**, 204-214.
- Hiddink, J., de Boer, R. Nooy, P. F. C. (1981). Effect of various pretreatments on the ultrafiltration of sweet cheese whey about 55°C. *Milchwissenschaft* **36** (11), 657-663.
- Higuchi, A., Ishida, Y., Nakagawa, T. (1993). Surface modified polysulfone membrane-separation of mixed proteins and optical resolution of tryptophan. *Desalination* **90** 127-136.
- Hill, A. R. (1988). Thermal precipitation of whey proteins. *Milchwiss*, **43**, 565-567.
- Hines, M. E., Foegeding, E. A. (1993). Interactions of α -lactalbumin and bovine serum albumin with β -lactoglobulin in thermally induced gelation. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 341-346.
- Hlavacek M., Bouchet F. (1993). Constant flowrate blocking laws and an example of their application to dead-end microfiltration of protein solutions. *J. Membr. Sci.* (82) 285.
- Horton B.S. (1995). Commercial utilization of minor milk components in the health and food industries. *J. Dairy Sci.* 78 (11), 2584-2589.
- Ho, C., Zydney, A. L. (1999). Effect of membrane morphology on the initial rate of protein fouling during microfiltration. *J. Membr. Sci.* (155) 261-275.
- Ho C., Zydney A. L. (2000). A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *J. Colloid Interf. Sci.* (232) 389.
- Hong S., Elimelech M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. (132) 159-181.

- Howell, J. A., Arnot, T. C., Chua, H. C., Godino, P., Hatziantoniou, D., Metsamuuronen, S. (2002). Controlled flux behaviour of membrane processes. *Macromol. Symposia* **(188)** 23–35.
- Huffman, L.M. (1996). Processing whey protein for use as a food ingredient. *Food Technology*.
- Iametti, S., De Gregori, B., Vecchio, G., Bonomi, F. (1996). Modifications occur at different structural levels during the heat denaturation of β -lactoglobulin. *Eur. J. Biochem.* **(237)** 106-112.
- Israelachvili, J. N. (1985). Intermolecular and surface forces with applications to colloidal and biological systems. Academic Press, London.
- Jeantet R., Rodríguez J. Garema A. (2000). Nanofiltration of sweet whey by spiral wound organic membranes: impact of hydrodynamics. *Lait* **8**, 155-163.
- Jelen, P. (1992). Whey cheeses and beverages. In "Whey and Lactose Processing" (Zadow eds.), Elsevier Applied Science.
- Jönsson, C., Jönsson, Ann-Sofi (1995). Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **108**, 79-87.
- Jönsson, A.-S., Jönsson, B. (1996). *Sep. Sci. Technol.* **(31)** 2611.
- Kanani, M. D., Ghosh, R. (2007). A constant flux mathematical model for predicting permeate flux decline in constant pressure protein ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* **(290)** 207-215.
- Kelly, P. M., Horton, B. S. & Burling, H. (1992). Partial demineralization of whey by nanofiltration. In: "New Applications of Membrane Processes" (Int. Dairy Fed. ed.) Spec. Issue 9201, pp 130-140.
- Kosutic´ K., Kastelán-Kunst L., Kunst B. (2000). Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science* **(168)** 101-108.
- Kedem, O., Katchalsky, A. (1958). Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochim. Biophys. Acta* **(27)** 229.
- Kella, N. K., Kinsella, J. E. (1988). Structural stability of β -lactoglobulin in the presence of kosmotropic salts. *International Journal of Peptide and Protein Research* **32**, 396-405.
- Kelly J., Kelly P. (1995). Nanofiltration of whey: quality, environmental and economical aspects. *J. Soc. Dairy Technol.* **(48)** 20-25.
- Kelly, P. M., Ottosen, N. (1995). Recent developments in the manufacture of membrane equipment. In "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (International Dairy Federation, ed.) Special issue 9504, Brussels, Belgian.
- Kelly, S. T., Zydney, A. L. (1997). Protein fouling during microfiltration: comparative behaviour of different model proteins. *Biotechnology and Bioengineering* **55 (1)**, 91-100.
- Kelly S. T., Zydney A. L. (1995). Fouling mechanisms during BSA microfiltration. *J. Membr. Sci.* **(107)** 115-127.

- Kim, K. J., Fane, A. G., Fell, C. J. D., Joy, D. c. (1992). Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* **68** (1-2) 70-91.
- Kinsella, J. E. (1984). Milk protein: physicochemical and functional properties. *CRC, critical reviews in food science and nutrition*, **21**, 197-262.
- Kinsella J. E., Whitehead D. M. (1989). Proteins in whey: chemical, physical and functional properties. In: Kinsella J. E. *Advance in food and nutrition research*, vol 33 (3), 343-438. Academic Press, Harcourt Brace, Jovanovich Publishers, San Diego.
- Kristensen, S. (1989). Characteristics and performance of new types of ultrafiltration membranes with chemical modified surfaces. In "Future industrial prospects of membrane processes (L. Cecille & J. C. Toussaint, eds) Elsevier Science Publishers, London & New York, pp. 118-134.
- Koltuniewicz, A., Noworyta, A. (1994). Dynamic Properties of ultrafiltration systems in light of the surface renewal theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 1771-1779.
- Labbé, J. P., Quémerais, A., Michel, F. & Daufin, G. (1990). Fouling of inorganic membranes during whey ultrafiltration: analytical methodology. *Journal of Membrane Science* (51) 293-307.
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I. S., Judd, S. J. (2003). Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.* (227) 81-93.
- Lee, Y., Clark, M. M. (1998). Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions. *J. Membr. Sci.* (149). 181-202.
- Lee, D. N., Merson, R. L. (1976). Prefiltration of cottage cheese whey to reduce fouling of ultrafiltration membranes. *J. Food Sci.* (41) 403: 410.
- Lentsch, S., Aimar, P., Orozco, J. L. (1993). Separation albumin-PEG: transmission of PEG through ultrafiltration membranes. *Biotechnol. Bioeng.* **41**, 1039-1047.
- Lisitsin, D., Hasson, D., Semiat, R. (2005). Critical flux detection in a silica scaling RO system. *Desalination* (186) 311-318.
- Liu, Y., Sturtevant, J. M. (1996). The observed change in heat capacity accompanying the thermal unfolding of proteins depends on the composition of the solution and on the method employed to change the temperature of unfolding. *Biochem (US)*, **35**, 3059-3062.
- Lonsdale, H. K., Milstead, C. E., Cross, B. P., Graber, F. M., Hunter, J. A., Gillam, W. S., Podall, H. E., Kindley, L. M. (1969). Study of rejection of various solutes by RO membranes, U. S. Office of Saline Water Research and Development Progress Report #477.
- Lyster, R. L. J. (1979). The equilibria of calcium and phosphate ions with the micellar calcium phosphate in cow's milk. *J. Dairy Res.* 46: 343-346.
- Luquet, F. M. (1985). O leite. Do úbere à fábrica de laticínios (1985) vol 1. Coleção EuroAgro. Publicações Europa América.
- Macedo, A., Martins A., Ferro, S., Santos, T., Pinho, M., Geraldês, V., Duarte, E., Martins, M., Dias, J., Alvarenga, N., Bernardo, F., Silva, C. I., Cascalheira D., Canada, J. Alvarenga, N.(2005). In "Aplicação de tecnologias de membranas na

- valorização de subprodutos resultantes do fabrico do Queijo Serpa". Relatório de Progresso Final do Projecto Agro nº 327. Escola Superior Agrária, Beja. 45 pp.
- Madireddi, K., Babcock, R. B., Levine, B., Kim, J. H., Stenstrom, M. K. (1999). An unsteady-state model to predict concentration polarization in commercial spiral wound membranes. *Journal of Membrane Science* **157**, 13-34.
- Magueijo, V., Minhalma, M., Queiroz, D., Geraldés, V., Macedo, A., Pinho, M.N. (2005). Reduction of wastewaters and valorisation of by-products from "Serpa" cheese manufacture using nanofiltration. *Water Science & Technology*, **52** (10-11), 393-399.
- Magueijo, V., Semião, V., Pinho, M. N. (2006). Effects of ultrafiltration permeation rates on the hydrodynamics of a minichannel/slit laminar flow. *Chemical Engineering Science* **61**, 7139-7150.
- Mangino, M. E. (1992). Properties of whey protein concentrates. In "Whey and Lactose Processing", 231-270 (J. G. Zadow ed.). Elsevier Science Publishers.
- Marshall, A. D. & Daufin, G. (1995). Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy liquids. In "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (Special Issue 9504), pp. 8-35. International Dairy Federation, Brussels.
- Marshall, K. R. & Harper, W. J. (1988). Whey protein concentrates. *Int. Dairy Fed.* (233), 21-32.
- Marshall, A. D., Munro, P. A. and Tragardh, G. (1993). The effect of protein in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: a literature review. *Desalination* **91** (10) 65-108.
- Marshall A. D., Munro P. A., Trägärth G. (2003). Influence of ionic calcium concentration on fouling during the cross-flow microfiltration of β -lactoglobulin solutions. *Journal of Membrane Science* **217**, 131-140.
- Matthiasson, E. (1983). The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. (16) 23-36.
- Matsuura, T., Sourirajan, S. (1981). Reverse osmosis transport through capillary pores under the influence of surface forces. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (2).
- Maubois, J. L. (1986). Recent developments of ultrafiltration in dairy industries. In "Membranes and Membrane Processes" (E. Drioli & M. Nakagaki eds.). Plenum Pub. Corp., New York, pp. 255-262.
- Maubois J. L., Léonil J. (1989). Peptides du lait à activité biologique. *Lait*, 69, 245-269.
- Maubois, J. L., Ollivier, G. (1997). Extraction of milk proteins. In "Food proteins and their applications" (Damadoran S., Paraf A. eds.). Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 579-595.
- Maubois, J.-L., Pierre, A., Fauquant, J., Piot, M. (1987). Industrial fractionation of main whey proteins. *Int. Dairy Fed. Bull.* (212) 154-159.
- McGuire, J., Krisdhasima, V. (1991). Surface chemical influences on protein adsorption kinetics. *Food Technology*, 92-96.
- Meisel, H. (1998). Overview on milk protein-derived peptides. *International Dairy Federation* **8**, 363-373.
- Merin, U., Cheryan, M. (1980). Factors affecting the mechanism of flux decline during ultrafiltration of cottage cheese whey. *J. Food Process Preserv.* **4** 183-198.

- Metsämuuronen, S., Howell, J., Nyström, M. (2002). Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast. *Journal of Membrane Science*. **(196)** 13-25.
- Metsämuuronen S., Nyström M. (2005). Critical flux in cross-flow ultrafiltration of protein solutions. *Desalination* **(175)** 37-47.
- Miranda, G., Haze, G., Scanff, P., Pelissier, J. P. (1989). Hydrolysis of α -lactalbumin by chymosin and pepsin. *Lait*, **69**, 451-499.
- Moatsou G., Kandrakis I., Furnarakou S. (2003). Detection of bovine milk in caprine milk by reversed-phase HPLC of caseinomacropptides. *Milchwissenschaft* **(58)**, 274-276.
- Moll, R., Veyret, D., Charbit, F., Moulin, P. (2007). Dean vortices applied to membrane process. Part I. Experimental approach. *Journal of Membrane Science*, **288**, 307-320.
- Montgomery, D. C., Runger, G. C. (1994). Applied Statistics and Probability for engineers. John Wiley & Sons, Inc.
- Monzón, C., Olano, A. (1977). Produccion de bebidas alcoholicas a partir del suero de queserías. *Alimentaria* **83**, 41.
- Morão, A., Brites, A., Geraldes, V. (2008). Concentration polarization in a reverse osmosis/nanofiltration plate-and-frame membrane module. *J. Membr. Sci.* **(325)** 580-591.
- Morr, C. V., Ha, E.Y.W. (1993). Whey protein concentrates and isolates: processing and functional properties. *CRC, critical reviews in food science and nutrition*, **33**, 431-476.
- Morr C. V. (1989). Whey Proteins: Manufacture In "Developments in Dairy Chemistry", vol. 4 (P. F. Fox ed,), pp. 245-284. Elsevier Applied Science, London and New York
- Morr C.V., Barrantes L. (1998). Lactose-hydrolysed cottage cheese whey nanofiltration retentate in ice cream. *Milchwissenschaft-Milk Science International* **53 (10)**, 568-572.
- Muller, L. L. & Harper, W. J. (1979). Effects on membrane processing of pretreatments of whey. *J. Agric. Food Chem.* **27 (4)** 662-664.
- Mulder M. (1996). "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Mulvill, D. M., McCarthy, A. (1994). Proteolytic and rheological changes during ageing of cheese analogues made from rennet caseins. *International Dairy Journal* **4**, 15-23.
- Nabetani, H., Nakajima, M., Watanabe, A., Nakao, S., Kimur, S. (1990). Effects of osmotic pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumin. *AIChE J* **36 (6)** 907-915.
- Neville J. (2006). Developments in whey protein and lactose permeate production processes and their relationship to specific product attributes. *International Journal of Dairy Technology*, **59 (2)**, 141-145.
- Nilsson, J. L. (1988). Fouling of an ultrafiltration membrane by a dissolved whey protein concentrate and some whey proteins. *Journal of Membrane Science* **(36)** 147-160.

- Nilsson, M., Trägårdh, G., Östergren, K. (2008), Influence of temperature and cleaning on aromatic and semi-aromatic polyamide thin-film composite NF and RO membranes. *Separation and Purification Technology* **(62)** 717-726.
- Ning, R. Y., Troyer, T. L., Tominello, R. S. (2005). Chemical control of colloidal fouling of reverse osmosis systems. *Desalination* **(172)** 1–6.
- Norma Portuguesa NP 675 (1986). Leites e leites secos. Determinação do teor em lactose. Diário da República III série, nº 123, de 30 de Maio de 1986.
- Norma Portuguesa NP 469 (1983). Leites. Determinação da matéria gorda. Técnica de Gerber. Processo corrente. Diário da República, IIIª série, nº 185, de 12 de Agosto de 1983.
- Norma Portuguesa NP 471 (1983). Leites. Determinação do teor de cloretos. Diário da República, IIIª série, nº 236, de 13 de Outubro de 1983.
- Norma Portuguesa NP 1986 (1991). Leites. Determinação do proteína bruta.. Diário da República, IIIª série, nº 142, de 24 de Junho de 1991.
- Nylander, T., (1987). Proteins at the metal/water interface-adsorption and solution behaviour. Ph.D. Dissertation, Dept of Food Technology, Lund University, Lund, Sweden.
- Nyström M., Kaipia L., Luque S. (1995). Fouling and retention of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **98**, 249-262.
- Nyström M. (1991). Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents. *Journal of Membrane Science* **60**, 275-296.
- Palacio L., Prádanos, P., Hernández, A., Ariza, M. J., Benavente, J., Nyström (2001). Phase-contrast scanning force microscopy and chemical heterogeneity of GR polysulfone ultrafiltration membranes. *Appl. Phys. A* **(73)** 555-560.
- Parris, N., Anema, S. G., Sing, H., Creamer, L. K. (1993). Aggregation of whey proteins in heated sweet whey. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 460-464.
- Parris, N., Purcell, J. M., Ptashkin, S. M. (1991). Thermal denaturation of whey proteins in skim milk. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 2167-2170.
- Parvatiyar, M. G. (1998). Mass transfer in a membrane tube with turbulent flow of Newtonian and non-Newtonian fluids. *Journal of Membrane Science* **148**, 45-57.
- Patocka, J., Jelen, P. (1987). Calcium chelation and other pretreatments for flux improvement in ultrafiltration of cottage cheese whey. *J. Food Sci.* **(52)** 1241-1244.
- Patocka, G., Jelen, P. (1991). Effects of pH and calcium on thermal behaviour of isolated whey proteins. *F. Food Sci.* **76**, 1119-1120.
- Paulsson, M., Dejmek, P. (1990). Thermal denaturation of whey proteins in mixtures with caseins studied by differential scanning calorimetry. *J. Dairy Sci.* **(73)** 1-10.
- Pearce R. J. (1987). Fractionation of whey proteins. *Int. Dairy Fed.* **212**, 150-153.
- Pearce, R. J. (1992) Protein recovery and whey protein fractionation. In "Whey and lactose processing" (8) 271-316 (Zadow J. G.ed.). Elsevier Applied Science, London & New York.

- Peeters, J. M.M., Mulder, M. H. V., Strathmann, H. (1999). Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids Surf.A.: Physicochem. Eng. Aspects* **(150)** 247-259.
- Pereira, C.D., Diaz, O., Cobos, A. (2002). Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. *International Dairy Journal* **12**, 773-783.
- Pereira, C.D., Diaz, O., Cobos, A. (2007). Impact of ovine whey protein concentrates and clarification by-products on the yield and quality of whey cheese. *Food Technol. Biotechnol* **45** (1), 32-37.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Eds.) (1984). Perry's Chemical Engineers's Handbook, 6th edition, McGraw-Hill.
- Philippopoulos, C. D., Papadakis, M. T. (2001). Current trends in whey processing and utilization in Greece. *International Journal of Dairy Technology* **(54)** 1, 14-19.
- Pihlanto-Leppälä A. (2001). Bioactive peptides Derived From Bovine Whey Proteins: Opioid And Ace-inhibitory Peptides. *Trends in Food Science & Technology* **11**, 347-356.
- Perraudin, J. P. (1991). Protéines à activités biologiques: lactoferrine et lactoperoxydase. Connaissances récemment acquises et technologies d'obtention. *Lait*, **71**, 191-211.
- Pinho, M. N., Matsuura, T., Nguyen, T.D., Sourirajan (1988). Reverse osmosis separation of glucose-ethanol-water system by cellulose acetate membranes. *Chem. Eng. Comm.* **64**, 113-123.
- Pinho, M. N., Rautenbach, R., Herion, C. (1990). Mass transfer in radiation-grafted pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science* **(54)** 131-143.
- Pinho, M., Prazeres, M. (2008). Fundamentos de Transferência de Massa. Coleção Ensino da Ciência e Tecnologia. IST Press, Lisboa.
- Porter, M. C. (1972). Concentration polarization with membrane ultrafiltration. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **11** (3).
- Pouliot, Y., Gauthier, J. L'Heureux (2000). Effect of peptide distribution on the fractionation of whey protein hydrolysates by nanofiltration membranes. *Lait* **(80)**, 113.
- Pouliot Y., Jelen P. (1995). Pretreatments of dairy fluids to minimize long-term membrane fouling. In "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (International Dairy Federation ed.), special issue 9504, pp. 80-92.
- Pouliot Y., Wijers, M. C., Gauthier S. F., Nadeau L. (1999). Fractionation of whey protein hydrolysates using charged UF/NF membranes. *Journal of Membrane Science* **158**, 105-114.
- Prádanos, P., Hernández, A., Calvo, J. I., Tejerina, F. (1996). Mechanisms of protein fouling in cross-flow UF through an asymmetric inorganic membrane. *Journal of Membrane Science* **114**, 115-126.
- Rai, P., Rai, C., Majumdar, G. C., DasGupta, S., De, S. (2006). Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi juice in a stirred continuous mode. *J. Membr. Sci.* **(283)** 116-122.
- Räsänen E., Nyström M., Sahlstein J., Olli Tossavainen (2002). Comparison of commercial membranes in nanofiltration of sweet whey. *Lait* **82**, 343-356.

- Rautenbach, R. & Gröschl, A. (1990). Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination* **77**, 73-84.
- Rinn, J. C., Morr, C.V. Seo, A., Surak, J. G. (1990). Evaluation of nine semi-pilot scale whey pre-treatment modifications for producing whey protein concentrates. *J. Food Sci.* (**55**) 510-515.
- Román, A., Wang, J., Csanádi, J., Hodúr, C., Vatai, G. (2009). Experimental investigation of sweet whey concentration by nanofiltration. *Food and Bioprocess Technology*. doi: 10.1007/s11947-009-0192-0.
- Rosa, M. J. (1995). Separação selectiva de compostos orgânicos de correntes aquosas por ultrafiltração e nanofiltração. Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 1995.
- Rosa, M. J., Pinho, M. N. (1994). Separation of organic solutes by membrane pressure-driven processes. *Journal of Membrane Science* **89**, 235-243.
- Saboya, L. V.; Maubois, J-L. (2000). Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. *Lait* (**80**) 541-553.
- Sablani, S. S., Goosen, M. F.A., Al-Belushi, R., Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* (**141**) 269-289.
- Santos, O., (2004). Whey protein adsorption and aggregation on modified stainless steel surfaces in relation to fouling, *Doctoral Thesis*, Dept. of Food Technology, Lund University, Lund, Sweden.
- Schafer, A. I., Martrup, M., Lund Jensen, R. (2002). Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. *Desalination* (**147**) 243-250.
- Schaep, J., Vandecasteele, C. (2001). Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **188**, 129-136.
- Seader, J. D., Henley, E. J. (1998). Separation Processes Principles. John Wiley & Sons, Inc.
- Sheldon, J. M., Reed, I. M., Hawes, C. R. (1991). The fine structure of ultrafiltration membranes. II. Protein fouled membranes. *Journal of Membrane Science* (**62**) 87-102.
- Sherwood, T. K., Brian, P. L. T., Fisher, R. E (1967). I & EC Fund. (**6**) 2.
- Sinha R., Radha C., Prakash J., Kaul P. (2007). Whey protein hydrolysate: functional properties, nutritional quality and utilization in beverage formulation. *Food Chemistry* **101**, 1484-1491.
- Sonin, A. A., and Isaacson, M. S., Ind. Eng. Process Des. Develop., 13 (1974) 241.
- Spiegler, K. S., Kedem, O. (1966). *Desalination* (**1**) 311.
- Suttiprasit, P., and McGuire, J. (1992). The surface activity of α -Lactalbumin, β -Lactoglobulin and bovine serum albumin. II. Some molecular influences on adsorption to hydrophilic and hydrophobic silicon surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **154** (**2**) 327-336.
- Szymczyk, A., Fievet, P. (2005). Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *Journal of Membrane Science* (**252**) 77.

- Taddéi, C., Aimar, P., Daufin, G. & Sanchez, V. (1986). Etude du transfert de matière lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux sur membrane minérale. *Lait* **(66)** 371-390.
- Taddéi, C., Aimar, P., Daufin, G. & Sanchez, V. (1988). Factors affecting fouling of an inorganic membrane during sweet whey ultrafiltration. *Lait* **(68)** 157-176.
- Taddéi, C., Daufin, G., Aimar, P., Sanchez, V. (1989). Role of some whey components on mass transfer in ultrafiltration. *Biotechnology and Bioengineering*, **34**, 171-179.
- Teixeira, M., Rosa, M., Nyström, M. (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* **265**, 160-166.
- Tracey E. M., Davis R. H. (1994). Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes. *J. Colloid Interf. Sci.* **(1676)** 104.
- Tsuru, T., Uraini, M., Nakao, S. & Kimura, S. (1991). Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono and divalent ion mixtures. *Desalination* **(81)** 219-227.
- Tu S.-C., Ravindran, V., Den, W., Pirbazari, M. (2001). Predictive membrane transport model for nanofiltration processes in water treatment. *AIChE Journal* **47 (6)** 1346-1362.
- Van der Berg, G. B., Hanemaaijer, J. H. & Smolders, C. H. (1987). Ultrafiltration of protein solutions; the role of protein association in rejection and osmotic pressure. *Journal of Membrane Science*. **(31)** 307-320.
- Van Boxtel, A. J. B. (1995). Fouling control during the operation of membrane filtration units (RO and UF). In "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (International Dairy Federation eds.) , Special Issue 9504, pp:93-116.
- Van Boxtel A. J. B., Otten Z. E. H., Van der Linden H. J. L. J.(1991). Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey. *Journal of Membrane Science* **(58)** 89-111.
- Van der Horst, H. C. (1995). Fouling of organic membranes during processing of dairy liquids. In: "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (International Dairy Federation ed.), Special Issue 9504, pp:36-52.
- Van der Horst, H. C., Timmer, J. M. K., Robbertsen, T., Leenders (1995). Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: model for mass transport. *Journal of Membrane Science* **104**, 205-218.
- Van der Meer, W. G. J., Riemersma, M., van Dijk, J. C. (1998). *Desalination* **(119)** 57.
- Van Loon, L., J., C., Saris, W. H. M., Verhagen, H., Wagenmakers, J. M. (2000). Plasma insulin responses after ingestion of different amino acid or protein mixtures with carbohydrate. *Am. J. Clin. Nutr.* **72 (1)**, 96-105.
- Vezzani, D., Bandini, S. (2002). Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes. *Desalination* **(149)** 477.
- Vignola, C. (2002). Science et technologie du lait - transformation du lait. Fondation de Technology Laitière du Quebec inc. Presses Internationales Polytechnique
- Visser, H., and Jeurnink, Th. J. M. (1997). Fouling of Heat Exchangers in the Dairy Industry. *Exp. Thermal Fluid Sci.* **(14)** 407-425.

- Vyas, H. K., Bennett, R. J., Marshall, A. D. (2002). Performance of crossflow microfiltration during constant transmembrane pressure and constant flux operations. *Int. Dairy J.* (12) 473–479.
- Walstra P., Geurts T. J., Noomen A., Jellema A., van Boekel M. A. J. S. (2001). "Ciencia de la Leche y Tecnologia de los Productos Lácteos". Editorial Acribia, S. A., Zaragoza.
- Wu Dengxi, Howell, J. A., Field, R. W. (1999). Critical flux measurement for model colloids. *Journal of Membrane Science.* (152) 89-98.
- Xiong, Y. L. (1992). Influence of pH and ionic environment on thermal aggregation of whey proteins. *J. Agric. Food Chem.* 40, 380-384.
- Yang, S. T., Silva, E.M. (1995). Novel products and new technologies for use of a familiar carbohydrate, milk lactose. *J. Dairy Sci.* 78, 2541-2562.
- Yee K. W. K., Wiley D. E., Bao J. (2007). Whey Protein Concentrate Production By Continuous Ultrafiltration: Operability Under Constant Operating Conditions. *Journal of Membrane Science* 290, 125-137.
- Youravong, W., Grandison, A. S., Lewis, M. J. (2002). Effect of hydrodynamic and physicochemical changes on critical flux of milk protein suspensions. *J. Dairy Res.* (69) 443–455.
- Zydney A. L. (1998). Protein separations using membrane filtration: new opportunities for whey fractionation. *Int. Dairy Journal*, 8, 243-250.
- Zydney, A. L., Ho, C. (2002). Scale-up of microfiltration systems: fouling phenomena and $V_{\text{máx}}$ analysis. *Desalination*, 146, 75-81.
- GEA (2010). Niro's Lactose production process. Acedido a 9/1/2010 em: (http://www.niroinc.com/drying_dairy_food/Niro_lactose_production_process.asp).
- Loren, S. W. (2010). Whey protein provides an ideal dietary source of essential aminoacids. Acedido a 9/1/10 em: (<http://dairyglobalnutrition.org/AboutUs/editorialdetail.cfm?ItemNumber=924701>).
- DOMO (2010). Production of lactose. Acedido a 11/1/09 em: (<http://www.lactose.com/production/production.html>)
- CSIRO (2003). A new whey for farma grade lactose. Acedido a 11/1/09 em: (<http://www.in-pharmatechnologist.com/Materials-Formulation/A-new-whey-for-pharma-grade-lactose>).

ANEXOS

ANEXO 1

Determinação da concentração dos sais por condutimetria

Tabela A1 - Rectas de calibração para determinação da concentração dos sais

Soluto	Equação da recta de calibração (com C em kg m^{-3})	Coeficiente de correlação	Gama de aplicação (mS cm^{-1})
Cloreto de sódio	$C = 0.6823 \text{ k}^{20^\circ\text{C}} - 0.4037$ [A.1.1.]	0.999	0.10 – 45.00
Sulfato de sódio	$C = 0.8575 \text{ k}^{20^\circ\text{C}} - 0.0637$ [A.1.2.]	0.999	0.05 – 3.50
Sulfato de magnésio	$C = 0.9302 \text{ k}^{20^\circ\text{C}} - 0.0411$	0.999	0.06 – 1.10
	$C = 1.1549 \text{ k}^{20^\circ\text{C}} - 0.2217$ [A.1.3.]	0.991	0.17 – 2.80

ANEXO 2

Relação entre caudal de circulação e velocidade de circulação para a instalação Lab-unit M20

A velocidade média de circulação, \bar{v} , pode calcular-se como:

$$\bar{v} = \frac{Q_{\text{circulação/canal}}}{A_{\text{passagem/canal}}}$$

Por outro lado:

$$A_{\text{passagem/canal}} = \text{Largura média do canal} \times \text{altura do canal}$$

$$\text{Largura média do canal} = (\text{Área superficial do canal} / \text{comprimento total})$$

$$\text{Área superficial do canal} = \text{Área de membrana/canal} = \frac{18000\text{mm}^2}{30} = 600\text{mm}^2$$

Atendendo ao esquema do espaçador (figura A2.1.) da instalação

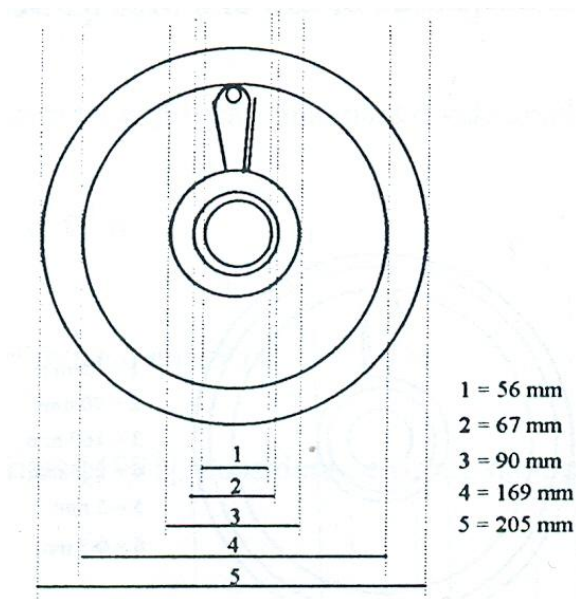


Figura A2.1. – Esquema do espaçador da instalação Lab-unit (Rosa, 1985)

Pode calcular-se a largura média do canal:

$$Largura\ média\ do\ canal = \frac{600\ mm^2}{(169 - 67)/2} = 11.7647\ mm$$

e a área de passagem por canal é:

$$Área\ de\ passagem/canal = 11.7647 \times 0.5 = 5.8823\ mm^2$$

pelo que a velocidade média de circulação é:

$$\bar{v} = \frac{Q_{\text{circulação}} / \text{canal}}{5.8823 \times 10^{-6}}$$

Para os caudais de circulação utilizados nos ensaios com os solutos de referência e com as amostras, a correspondência com a velocidade de circulação é pois:

$$Q_{\text{circulação}} = 5.0 \text{ L min}^{-1} \quad \rightarrow \quad \bar{v} = 0.47 \text{ m s}^{-1}$$

$$Q_{\text{circulação}} = 10.0 \text{ L min}^{-1} \quad \rightarrow \quad \bar{v} = 0.94 \text{ m s}^{-1}$$

$$Q_{\text{circulação}} = 13.0 \text{ L min}^{-1} \quad \rightarrow \quad \bar{v} = 1.23 \text{ m s}^{-1}$$

Os números de Reynolds foram obtidos através das equações [2.4.59.] e [2.4.61], em que:

$$\text{Perímetro molhado} = 2x (\text{largura média} + h_{\text{canal}}) = 2x (11.7647 + 0.5) = 24.5294 \text{ mm}$$

$$d_h = \frac{4 \times 5.8823}{24.5294} = 0.959 \text{ mm} = 0.000959 \text{ m}$$

Os números de Reynolds correspondentes às velocidades médias de circulação de 0.47 m s^{-1} , 0.94 m s^{-1} e 1.23 m s^{-1} , utilizadas nos ensaios de ultrafiltração realizados com as amostras de lactossoro em modo de recirculação total são, portanto, os seguintes:

$$\bar{v} = 0.47 \text{ m s}^{-1} \quad \text{Re} = \frac{\rho_p \times \bar{v} \times d_h}{\mu_p} = \frac{1037 \times 0.47 \times 0.000959}{0.00137} = 341.2$$

$$\bar{v} = 0.94 \text{ m s}^{-1} \quad \text{Re} = \frac{1037 \times 0.94 \times 0.000959}{0.00137} = 682.3$$

$$\bar{v} = 1.23 \text{ m s}^{-1} \quad \text{Re} = \frac{1037 \times 1.23 \times 0.000959}{0.00137} = 892.9$$

O número de Reynolds correspondente à velocidade média de circulação de 0.94 m s^{-1} , para os ensaios realizados com os solutos de referência é:

$$\bar{v} = 0.94 \text{ m s}^{-1} \quad \text{Re} = \frac{997.077 \times 0.94 \times 0.000959}{0.8949 \times 10^{-3}} = 1004$$

ANEXO 3

Propriedades físicas das soluções

As principais propriedades físicas que afectam o fluxo são a densidade, a viscosidade, a difusividade e a pressão osmótica. Uma vez que estas propriedades podem variar ao longo da célula de permeação, quer com a concentração ou com estado de turbulência, normalmente utilizam-se valores médios, nos vários modelos de previsão dos fluxos.

A.3.1. Densidade e viscosidade das soluções

As densidades e viscosidades das soluções de referência foram consideradas como idênticas às da água pura, à temperatura de 25 °C (temperatura à qual se realizaram os ensaios), uma vez que as soluções utilizadas são muito diluídas.

$$\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 997.077 \text{ kg m}^{-3} \quad (\text{Perry, 1984})$$

$$\mu^{25^{\circ}\text{C}} = 0.8949 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Perry, 1984})$$

As viscosidades das amostras (lactossoro inteiro, lactossoro desnatado) foram medidas experimentalmente num Viscotester VT 550, à temperatura de 25 °C. As viscosidades dos permeados foram tomadas como iguais à viscosidade da água a 25 °C

A.3.2. Difusividades dos solutos

Uma vez que se trabalhou com soluções diluídas, considerou-se a difusividade a diluição infinita, na determinação dos números de Sherwood e Schmidt e do raio de Stokes. Este valor foi retirado directamente da literatura, ou determinado através do raio de Stokes e da equação de Stokes-Einstein, ou ainda obtido a partir de correlações entre o raio de Stokes e os pesos moleculares dos solutos.

As concentrações e propriedades dos solutos de referência constam da tabela A.3.1.

Tabela A.3.1. Concentrações e propriedades dos solutos de referência

Soluto	C_b (kg m ⁻³)	$D_{sw} \times 10^9$ (m ² s ⁻¹)	Referência	$R_s \times 10^{10}$ (m)	Referência
PEG 600	0.6	0.399	Eq. de Stokes-Einstein	6.10	Correlação de Tremblay
PEG 1000	0.6	0.306	idem	8.00	idem
PEG 4000	0.6	0.150	idem	16.30	idem
DT 10000	0.6	0.105	idem	23.30	Correlação de Granath
DT 40000	0.6	0.0546	idem	44.7	idem
DT 70000	0.6	0.0420	idem	58.1	idem
Lactose	2.0	0.51	Eq. de Wilke-Chang	5.193	Eq. de Stokes-Einstein
D(+) glucose	2.0	0.70	idem	3.537	idem
Sacarose	2.0	0.51	idem	5.193	idem
Rafinose	2.0	0.41	idem	5.952	idem

Tabela A.3.1 (cont.). Concentrações e propriedades dos solutos de referência

Cloreto de sódio	2.0	1.61	Eq. de Nernst-Haskell	1.516	idem
Sulfato de sódio	2.0	1.52	idem	1.606	idem
Sulfato de magnésio	2.0	1.70	idem	1.436	idem

A equação de Stokes-Einstein, utilizada para o cálculo das difusividades dos solutos de referência é:

$$D_{sw} = \frac{k_B T}{6 \pi \mu r_p} \quad [A.3.2.1]$$

onde k_B é a constante de Boltzmann; T , é a temperatura absoluta e r_p , o raio do soluto.

A correlação de Tremblay relaciona os raios de Stokes (em angstroms) de polietilenoglicóis de peso molecular compreendido entre 200 e 40000 Da e os seus respectivos pesos moleculares (Rosa, 1995):

$$R_s = 0.262 \overline{PM}^{0.5} - 0.3 \quad (r=1) \quad [A.3.2.2]$$

Os raios de Stokes dos dextranos utilizados foram obtidos através da correlação de Granath, segundo Rosa (1995):

$$\log R_s = 0.47 \log \overline{PM} - 0.513 \quad [A.3.2.3]$$

As difusividades (em cm^2/s) a diluição infinita dos sais foram estimadas através da equação de Nernst-Haskell :

$$(D_{\text{sw}})_{\infty} = \frac{R T [(1/n_+) + (1/n_-)]}{F^2 [(1/\lambda_+) + (1/\lambda_-)]} \quad [\text{A.3.2.4}]$$

onde : n_+ e n_- são as valências do catião e anião, respectivamente; λ_+ e λ_- são as condutividades iónicas limite em $(\text{A}/\text{cm}^2) (\text{V}/\text{cm}) (\text{g-equiv}/\text{cm}^3)$; F é a constante de Faraday; T , a temperatura absoluta e R , a constante dos gases perfeitos.

As difusividades dos solutos orgânicos pequenos (em cm^2/s) foram obtidas através da utilização da equação de Wilke-Chang:

$$D_{\text{sw}} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B \nu_s^{0.6}} \quad [\text{A.3.2.5}]$$

em que: Φ_B é um factor de associação do solvente, o qual tem o valor de 2.6 para a água; M_B é a massa molar do solvente; T , a temperatura absoluta; μ_B , a viscosidade do solvente, em cP e ν_s , o volume molar do soluto, no seu ponto normal de ebulição.

O volume molar do soluto foi calculado pelo método de Le Bas, o qual consiste em somar as várias contribuições atómicas (Seader e Henley, 1998).

A correcção da difusividade para a temperatura de operação pode ser modelada pela modificação de Wilke da equação de Stokes-Einstein (Cheryan, 1998):

$$D_1 = \frac{D_2 \mu_2 T_1}{\mu_1 T_2} \quad [\text{A.3.2.6}]$$

Anexo 4 - Determinação dos raios médios de poro

Tabela A.4.1.- Cálculos envolvidos na determinação do raio médio de poro das membranas de UF

		Interfase					Membrana (modelo estereoquímico de permeação)							
		(equações [2.4.1], [2.4.2.], [2.4.50.], [2.4.60])					(equações [A.3.2.2.], [A.3.2.3.], [2.4.19], [2.4.21.], [2.4.29.], [2.4.35.], [2.4.11.], [2.4.12.], [2.4.13.])							
Membrana	Solutos de referência	Sc	Re	Sh	$k \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	R_{exp}^*	R_s (m)	λ	Φ	K_c	K_D	$P_{\text{e poro}}$	R_{cal}^*	$(R_{\text{exp}}^* - R_{\text{cal}}^*)^2$
GR 81PP	PEG 600	2249	1004	63	2.62E-5	0.08	6.10E-10	0.19	0.65	1.25	0.57	0.77	0.11	6.8E-4
»	PEG 1000	2933	1004	68	2.17E-5	0.24	8.10E-10	0.26	0.55	1.30	0.47	1.25	0.22	5.5E-4
»	PEG 4000	5983	1004	86	1.34E-5	0.69	1.63E-9	0.52	0.23	1.34	0.17	7.19	0.69	4.9E-5
»	DT 10000	8548	1004	97	1.06E-5	0.90	2.33E-9	0.74	0.07	1.26	0.04	43.59	0.91	2.9E-4
$R_p = 3.41\text{E-9 m}$														$S = 1.6\text{E-3}$
GR 61PP	PEG 600	2249	1004	63	2.62E-5	0.02	6.10E-10	0.17	0.69	1.23	0.61	0.94	0.10	5.1E-3
»	PEG 1000	2933	1004	68	2.17E-5	0.08	8.10E-10	0.22	0.60	1.27	0.52	1.48	0.19	1.2E-2

»	PEG 4000	5983	1004	86	1.34E-5	0.53	1.63E-9	0.45	0.30	1.35	0.24	6.99	0.59	3.4E-3
»	DT 10000	8548	1004	97	1.06E-5	0.94	2.33E-9	0.64	0.13	1.31	0.08	27.30	0.83	1.2E-2
»	DT 40000	16438	1004	121	6.89E-6	1.00	4.47E-9	1.23					1.00	8.2E-8
R_p = 4.69E-9 m														S = 3.2E-2
ETNA	PEG 600	2249	1004	63	2.62E-5	0.11	6.10E-10	0.21	0.62	1.27	0.54	0.68	0.12	
10PP														
»	PEG 1000	2933	1004	68	2.17E-5	0.19	8.10E-10	0.28	0.51	1.31	0.44	1.12	0.25	
»	PEG 4000	5983	1004	86	1.34E-5	0.79	1.63E-9	0.57	0.18	1.33	0.13	7.80	0.76	
»	DT 10000	8548	1004	97	1.06E-5	0.96	2.33E-9	0.82	0.03	1.20	0.02	81.94	0.96	
R_p = 3.31E-9 m														S = 4.3E-3

Tabela A.4.2.- Cálculos envolvidos na determinação do raio médio de poro das membranas de NF

		Interfase					Membrana (modelo estereoquímico de permeação)							
		(equações [2.4.1.], [2.4.2.], [2.4.50.], [2.4.67.])					(equações [A.3.2.1.], [A.3.2.3.], [2.4.19], [2.4.21.], [2.4.29.], [2.4.11.], [2.4.12.], [2.4.13.], [2.4.35.])							
Membrana	Solutos de referência	Sc	Re	Sh	k (m s ⁻¹)	R _{exp} [*]	R _s	λ	Φ	K _c	K _D	P _{e poro}	R _{cal} [*]	(R _{exp} [*] - R _{cal} [*]) ²
							(m)							
NFT 50 - 2ª geração	D+- (glucose)	1282	524	36	5.04E-5	0.96	3.54E-10	0.78	0.05	1.22	0.02	0.20	0.75	4.2E-2
»	Lactose	1910	524	42	3.92E-5	1.00	5.19E-10	1.15					1.00	1.4E-2
R_p = 4.51E-10 m														S = 5.7E-2

Anexo 5 - Determinação de interacções proteína-membrana

Tabela A.5.1.- Cálculos envolvidos na detecção de interacções proteína-membrana (β -globulina-membrana) para as membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e ETNA10PP) em função da pressão, para $\langle v \rangle = 0.47 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_b \approx 1.53 \text{ \% (m/m)}$.

		Interfase (equações [2.4.1.], [2.4.2.], [2.4.50], [2.4.60])						Membrana (modelo estereoquímico de permeação) (equações [2.4.19], [2.4.29.], [2.4.11], [2.4.35.], [2.4.21.], [2.4.12.], [2.4.13.])							
Membrana	ΔP (Pa)	Sc	Re	Sh	$k \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	Pe _s	R _{exp} [*]	R _s (m)	λ	Φ	K _c	K _D	P _{e poro}	R _{cal} [*]	R _{exp} [*] - R _{cal} [*]
ETNA10PP R _p = 3.31E-9 m	6.00E+4	22707	310	91	6.08E-6	0.76	0.949	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	7.49	0.721	0.228
»	1.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.40	0.978	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	12.49	0.721	0.256
»	2.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.61	0.989	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	24.98	0.721	0.267
»	3.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.62	0.989	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	37.46	0.721	0.268
»	4.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.62	0.989	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	49.95	0.721	0.268
»	5.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.62	0.991	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	62.44	0.721	0.269

GR81PP R _p =3.41E-9 m	1.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.18	0.970	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	10.43	0.701	0.269
»	2.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.32	0.986	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	20.87	0.701	0.285
»	3.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.47	0.984	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	31.30	0.701	0.283
»	4.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.58	0.989	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	41.73	0.701	0.288
»	5.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.67	0.991	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	52.17	0.701	0.290
»	6.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.69	0.992	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	62.60	0.701	0.292

Tabela A.5.1. (continuação)- Cálculos envolvidos na detecção de interações proteína-membrana (β -globulina-membrana) para as membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e ETNA10PP) em função da pressão, para $\langle v \rangle = 0.47 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_b \approx 1.53 \text{ \% (m/m)}$.

		Interfase (equações [2.4.37], [2.4.38.], [2.4.39], [2.4.64])						Membrana (modelo estereoquímico de permeação) (equações [2.4.19], [2.4.27.], [2.4.17], [2.4.35.], [2.4.9.], [2.4.10.], [2.4.11.])							
Membrana	ΔP (Pa)	Sc	Re	Sh	$k (\text{m s}^{-1})$	Pe _s	R _{exp} [*]	R _s (m)	λ	Φ	K _c	K _D	P _{e poro}	R _{cal} [*]	R _{exp} [*] - R _{cal} [*]
GR61PP R _p = 4.69E-9 m	1.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.36	0.941	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	5.56	0.490	0.451
»	2.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.66	0.967	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	11.12	0.491	0.476
»	3.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	0.99	0.981	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	16.68	0.491	0.491
»	4.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.26	0.984	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	22.24	0.491	0.493
»	5.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.46	0.990	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	27.80	0.491	0.499
»	6.00E+5	22707	310	91	6.08E-6	1.60	0.991	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	33.36	0.491	0.501

Tabela A.5.2.- Cálculos envolvidos na detecção de interações proteína-membrana (β -globulina-membrana) para as membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e ETNA10PP) em função da pressão, para $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_b \approx 1.56 \%$ (m/m).

		Interfase (equações [2.4.37], [2.4.38.], [2.4.39], [2.4.64])						Membrana (modelo estereoquímico de permeação) (equações [2.4.19], [2.4.27.], [2.4.17], [2.4.35.], [2.4.9.], [2.4.10.], [2.4.11.])							
Membrana	ΔP (Pa)	Sc	Re	Sh	$k (\text{m s}^{-1})$	Pe _s	R _{exp} [*]	R _s (m)	λ	Φ	K _c	K _D	P _{e poro}	R _{cal} [*]	R _{exp} [*] - R _{cal} [*]
ETNA10PP R _p = 3.31E-9 m	1.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	1.28	0.968	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	12.49	0.721	0.247
»	2.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	1.89	0.988	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	24.98	0.721	0.266
»	3.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	2.00	0.991	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	37.46	0.721	0.269
»	4.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	2.04	0.993	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	49.95	0.721	0.272
»	5.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	2.04	0.991	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	62.44	0.721	0.270
»	6.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	2.04	0.995	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	74.93	0.721	0.274
GR81PP R _p =3.41E-9 m	1.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.22	0.915	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	10.43	0.701	0.214

»	2.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.36	0.936	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	20.87	0.701	0.235
»	3.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.52	0.953	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	31.30	0.701	0.252
»	4.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.65	0.966	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	41.73	0.701	0.265
»	5.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.74	0.979	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	52.17	0.701	0.278
»	6.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.84	0.981	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	62.60	0.701	0.280

Tabela A.5.2. (continuação)- Cálculos envolvidos na detecção de interações proteína-membrana (β -globulina-membrana) para as membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e ETNA10PP) em função da pressão, para $\langle v \rangle = 0.94 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_b \approx 1.56 \text{ \% (m/m)}$.

		Interfase (equações [2.4.37], [2.4.38.], [2.4.39], [2.4.64])						Membrana (modelo estereoquímico de permeação) (equações [2.4.19], [2.4.27.], [2.4.17], [2.4.35.], [2.4.9.], [2.4.10.], [2.4.11.])							
Membrana	ΔP (Pa)	Sc	Re	Sh	$k \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	Pe_s	R_{exp}^*	R_s (m)	λ	Φ	K_c	K_D	$P_{e \text{ poro}}$	R_{cal}^*	$R_{exp}^* - R_{cal}^*$
GR61PP $R_p = 4.69\text{E-}9$ m	1.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.33	0.922	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	5.56	0.490	0.432
»	2.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.66	0.948	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	11.12	0.491	0.458

»	3.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	0.93	0.968	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	16.68	0.491	0.477
»	4.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	1.17	0.976	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	22.24	0.491	0.485
»	5.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	1.31	0.984	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	27.80	0.491	0.493
»	6.00E+5	22707	620	115	7.64E-6	1.38	0.988	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	33.36	0.491	0.497

Tabela A.5.3.- Cálculos envolvidos na detecção de interações proteína-membrana (β -globulina-membrana) para as membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e ETNA10PP) em função da pressão, para $\langle v \rangle = 1.23 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_b \approx 1.55 \text{ \% (m/m)}$.

		Interfase (equações [2.4.37], [2.4.38.], [2.4.39], [2.4.64])						Membrana (modelo estereoquímico de permeação) (equações [2.4.19], [2.4.27.], [2.4.17], [2.4.35.], [2.4.9.], [2.4.10.], [2.4.11.])							
Membrana	ΔP (Pa)	Sc	Re	Sh	$k (\text{m s}^{-1})$	Pe _s	R _{exp} [*]	R _s (m)	λ	Φ	K _c	K _D	P _{e poro}	R _{cal} [*]	R _{exp} [*] - R _{cal} [*]
ETNA10PP R _p = 3.31E-9 m	1.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.17	0.962	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	12.49	0.721	0.261
»	2.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.81	0.985	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	24.98	0.721	0.264
»	3.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.93	0.989	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	37.46	0.721	0.268
»	4.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.96	0.991	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	49.95	0.721	0.270
»	5.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.97	0.991	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	62.44	0.721	0.269
»	6.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.97	0.994	1.80E-9	0.544	0.208	1.339	0.152	74.93	0.721	0.273
GR81PP R _p =3.41E-9 m	2.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.29	0.951	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	20.87	0.701	0.250

»	3.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.46	0.978	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	31.30	0.701	0.277
»	4.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.59	0.984	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	41.73	0.701	0.283
»	5.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.62	0.985	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	52.17	0.701	0.284
»	6.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.72	0.990	1.80E-9	0.528	0.223	1.342	0.165	62.60	0.701	0.289

Tabela A.5.3. (continuação)- Cálculos envolvidos na detecção de interações proteína-membrana (β -globulina-membrana) para as membranas de UF (ETNA10PP, GR81PP e ETNA10PP) em função da pressão, para $\langle v \rangle = 1.23 \text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_b \approx 1.55 \text{ \% (m/m)}$.

		Interfase (equações [2.4.37], [2.4.38.], [2.4.39], [2.4.64])						Membrana (modelo estereoquímico de permeação) (equações [2.4.19], [2.4.27.], [2.4.17], [2.4.35.], [2.4.9.], [2.4.10.], [2.4.11.])							
Membrana	ΔP (Pa)	Sc	Re	Sh	$k \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	Pe _s	R _{exp} [*]	R _s (m)	λ	Φ	K _c	K _D	P _{e poro}	R _{cal} [*]	R _{exp} [*] - R _{cal} [*]
GR61PP R _p = 4.69E-9 m	2.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.59	0.984	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	11.12	0.491	0.494

»	3.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	0.83	0.991	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	16.68	0.491	0.501
»	4.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.05	1.000	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	22.24	0.491	0.509
»	5.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.21	1.000	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	27.80	0.491	0.509
»	6.00E+5	22707	812	125	8.36E-6	1.35	1.000	1.80E-9	0.384	0.380	1.341	0.310	33.36	0.491	0.509

